

Synthese von Polyorganyl-cyclo-polystibanen, Distibanen und Halogenstibanen mit sperrigen Organosubstituenten

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr.rer.nat.)
des Fachbereichs Biologie/Chemie
der Universität Bremen

vorgelegt von
Mohammad Ali Soltani-Neshan

1985

Synthese von Polyorganyl-cyclo-polystibanen,
Distibanen und Halogenstibanen
mit sperrigen Organosubstituenten

vorgelegt von

Mohammad Ali Soltani-Neshan

dem Fachbereich 2 (Biologie/Chemie)
der Universität Bremen als

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr.rer.nat.)

Dank

Meinem Doktorvater, Herrn Priv.-Doz. Dr. H. J. Breunig möchte ich danken für die Einführung in das Arbeitsgebiet, die Überlassung des Themas, fördernde Diskussionen, die mir jederzeit gewährte großzügige Unterstützung sowie die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit.

Diese Arbeit hat dem Promotionsausschuß Dr. rer. nat. der Universität Bremen als Dissertation unter dem Titel "Synthese von Polyorganyl-cyclo-polystibanen, Distibanen und Halogenstibanen mit sperrigen Organo-substituenten" vorgelegen. An dem Promotionsverfahren haben Herr Priv.-Doz. Dr. Hans Jochen Breunig (Bremen) und Herr Prof. Dr. Dieter Wöhrle (Bremen) als Gutachter mitgewirkt.

Das Kolloquium hat am 04. Juli 1985 stattgefunden.

Handbuch der chemischen Elemente

1	Hydrogen
2	Helium
3	Lithium
4	Beryllium
5	Bor
6	Kohlenstoff
7	Sauerstoff
8	Stickstoff
9	Fluor
10	Neon
11	Natrium
12	Magnesium
13	Aluminium
14	Silicium
15	Phosphor
16	Schwefel
17	Chlor
18	Argon
19	Kalium
20	Calcium
21	Scandium
22	Titanium
23	Vanadium
24	Chrom
25	Mangan
26	Eisen
27	Kobalt
28	Nickel
29	Kupfer
30	Zink
31	Gallium
32	Germanium
33	Arsen
34	Selen
35	Brom
36	Krypton
37	Rubidium
38	Strontium
39	Yttrium
40	Zirkon
41	Niob
42	Molybdän
43	Technetium
44	Ruthenium
45	Rhodium
46	Palladium
47	Silber
48	Kadmium
49	Indium
50	Zinn
51	Antimon
52	Wismut
53	Polonium
54	Arsen
55	Selen
56	Brom
57	Krypton
58	Rubidium
59	Strontium
60	Yttrium
61	Zirkon
62	Niob
63	Molybdän
64	Technetium
65	Ruthenium
66	Rhodium
67	Palladium
68	Silber
69	Kadmium
70	Indium
71	Zinn
72	Antimon
73	Wismut
74	Polonium
75	Arsen
76	Selen
77	Brom
78	Krypton
79	Rubidium
80	Strontium
81	Yttrium
82	Zirkon
83	Niob
84	Molybdän
85	Technetium
86	Ruthenium
87	Rhodium
88	Palladium
89	Silber
90	Kadmium
91	Indium
92	Zinn
93	Antimon
94	Wismut
95	Polonium
96	Arsen
97	Selen
98	Brom
99	Krypton
100	Rubidium
101	Strontium
102	Yttrium
103	Zirkon
104	Niob
105	Molybdän
106	Technetium
107	Ruthenium
108	Rhodium
109	Palladium
110	Silber
111	Kadmium
112	Indium
113	Zinn
114	Antimon
115	Wismut
116	Polonium
117	Arsen
118	Selen
119	Brom
120	Krypton
121	Rubidium
122	Strontium
123	Yttrium
124	Zirkon
125	Niob
126	Molybdän
127	Technetium
128	Ruthenium
129	Rhodium
130	Palladium
131	Silber
132	Kadmium
133	Indium
134	Zinn
135	Antimon
136	Wismut
137	Polonium
138	Arsen
139	Selen
140	Brom
141	Krypton
142	Rubidium
143	Strontium
144	Yttrium
145	Zirkon
146	Niob
147	Molybdän
148	Technetium
149	Ruthenium
150	Rhodium
151	Palladium
152	Silber
153	Kadmium
154	Indium
155	Zinn
156	Antimon
157	Wismut
158	Polonium
159	Arsen
160	Selen
161	Brom
162	Krypton
163	Rubidium
164	Strontium
165	Yttrium
166	Zirkon
167	Niob
168	Molybdän
169	Technetium
170	Ruthenium
171	Rhodium
172	Palladium
173	Silber
174	Kadmium
175	Indium
176	Zinn
177	Antimon
178	Wismut
179	Polonium
180	Arsen
181	Selen
182	Brom
183	Krypton
184	Rubidium
185	Strontium
186	Yttrium
187	Zirkon
188	Niob
189	Molybdän
190	Technetium
191	Ruthenium
192	Rhodium
193	Palladium
194	Silber
195	Kadmium
196	Indium
197	Zinn
198	Antimon
199	Wismut
200	Polonium
201	Arsen
202	Selen
203	Brom
204	Krypton
205	Rubidium
206	Strontium
207	Yttrium
208	Zirkon
209	Niob
210	Molybdän
211	Technetium
212	Ruthenium
213	Rhodium
214	Palladium
215	Silber
216	Kadmium
217	Indium
218	Zinn
219	Antimon
220	Wismut
221	Polonium
222	Arsen
223	Selen
224	Brom
225	Krypton
226	Rubidium
227	Strontium
228	Yttrium
229	Zirkon
230	Niob
231	Molybdän
232	Technetium
233	Ruthenium
234	Rhodium
235	Palladium
236	Silber
237	Kadmium
238	Indium
239	Zinn
240	Antimon
241	Wismut
242	Polonium
243	Arsen
244	Selen
245	Brom
246	Krypton
247	Rubidium
248	Strontium
249	Yttrium
250	Zirkon
251	Niob
252	Molybdän
253	Technetium
254	Ruthenium
255	Rhodium
256	Palladium
257	Silber
258	Kadmium
259	Indium
260	Zinn
261	Antimon
262	Wismut
263	Polonium
264	Arsen
265	Selen
266	Brom
267	Krypton
268	Rubidium
269	Strontium
270	Yttrium
271	Zirkon
272	Niob
273	Molybdän
274	Technetium
275	Ruthenium
276	Rhodium
277	Palladium
278	Silber
279	Kadmium
280	Indium
281	Zinn
282	Antimon
283	Wismut
284	Polonium
285	Arsen
286	Selen
287	Brom
288	Krypton
289	Rubidium
290	Strontium
291	Yttrium
292	Zirkon
293	Niob
294	Molybdän
295	Technetium
296	Ruthenium
297	Rhodium
298	Palladium
299	Silber
300	Kadmium
301	Indium
302	Zinn
303	Antimon
304	Wismut
305	Polonium
306	Arsen
307	Selen
308	Brom
309	Krypton
310	Rubidium
311	Strontium
312	Yttrium
313	Zirkon
314	Niob
315	Molybdän
316	Technetium
317	Ruthenium
318	Rhodium
319	Palladium
320	Silber
321	Kadmium
322	Indium
323	Zinn
324	Antimon
325	Wismut
326	Polonium
327	Arsen
328	Selen
329	Brom
330	Krypton
331	Rubidium
332	Strontium
333	Yttrium
334	Zirkon
335	Niob
336	Molybdän
337	Technetium
338	Ruthenium
339	Rhodium
340	Palladium
341	Silber
342	Kadmium
343	Indium
344	Zinn
345	Antimon
346	Wismut
347	Polonium
348	Arsen
349	Selen
350	Brom
351	Krypton
352	Rubidium
353	Strontium
354	Yttrium
355	Zirkon
356	Niob
357	Molybdän
358	Technetium
359	Ruthenium
360	Rhodium
361	Palladium
362	Silber
363	Kadmium
364	Indium
365	Zinn
366	Antimon
367	Wismut
368	Polonium
369	Arsen
370	Selen
371	Brom
372	Krypton
373	Rubidium
374	Strontium
375	Yttrium
376	Zirkon
377	Niob
378	Molybdän
379	Technetium
380	Ruthenium
381	Rhodium
382	Palladium
383	Silber
384	Kadmium
385	Indium
386	Zinn
387	Antimon
388	Wismut
389	Polonium
390	Arsen
391	Selen
392	Brom
393	Krypton
394	Rubidium
395	Strontium
396	Yttrium
397	Zirkon
398	Niob
399	Molybdän
400	Technetium
401	Ruthenium
402	Rhodium
403	Palladium
404	Silber
405	Kadmium
406	Indium
407	Zinn
408	Antimon
409	Wismut
410	Polonium
411	Arsen
412	Selen
413	Brom
414	Krypton
415	Rubidium
416	Strontium
417	Yttrium
418	Zirkon
419	Niob
420	Molybdän
421	Technetium
422	Ruthenium
423	Rhodium
424	Palladium
425	Silber
426	Kadmium
427	Indium
428	Zinn
429	Antimon
430	Wismut
431	Polonium
432	Arsen
433	Selen
434	Brom
435	Krypton
436	Rubidium
437	Strontium
438	Yttrium
439	Zirkon
440	Niob
441	Molybdän
442	Technetium
443	Ruthenium
444	Rhodium
445	Palladium
446	Silber
447	Kadmium
448	Indium
449	Zinn
450	Antimon
451	Wismut
452	Polonium
453	Arsen
454	Selen
455	Brom
456	Krypton
457	Rubidium
458	Strontium
459	Yttrium
460	Zirkon
461	Niob
462	Molybdän
463	Technetium
464	Ruthenium
465	Rhodium
466	Palladium
467	Silber
468	Kadmium
469	Indium
470	Zinn
471	Antimon
472	Wismut
473	Polonium
474	Arsen
475	Selen
476	Brom
477	Krypton
478	Rubidium
479	Strontium
480	Yttrium
481	Zirkon
482	Niob
483	Molybdän
484	Technetium
485	Ruthenium
486	Rhodium
487	Palladium
488	Silber
489	Kadmium
490	Indium
491	Zinn
492	Antimon
493	Wismut
494	Polonium
495	Arsen
496	Selen
497	Brom
498	Krypton
499	Rubidium
500	Strontium
501	Yttrium
502	Zirkon
503	Niob
504	Molybdän
505	Technetium
506	Ruthenium
507	Rhodium
508	Palladium
509	Silber
510	Kadmium
511	Indium
512	Zinn
513	Antimon
514	Wismut
515	Polonium
516	Arsen
517	Selen
518	Brom
519	Krypton
520	Rubidium
521	Strontium
522	Yttrium
523	Zirkon
524	Niob
525	Molybdän
526	Technetium
527	Ruthenium
528	Rhodium
529	Palladium
530	Silber
531	Kadmium
532	Indium
533	Zinn
534	Antimon
535	Wismut
536	Polonium
537	Arsen
538	Selen
539	Brom
540	Krypton
541	Rubidium
542	Strontium
543	Yttrium
544	Zirkon
545	Niob
546	Molybdän
547	Technetium
548	Ruthenium
549	Rhodium
550	Palladium
551	Silber
552	Kadmium
553	Indium
554	Zinn
555	Antimon
556	Wismut
557	Polonium
558	Arsen
559	Selen
560	Brom
561	Krypton
562	Rubidium
563	Strontium
564	Yttrium
565	Zirkon
566	Niob
567	Molybdän
568	Technetium
569	Ruthenium
570	Rhodium
571	Palladium
572	Silber
573	Kadmium
574	Indium
575	Zinn
576	Antimon
577	Wismut
578	Polonium
579	Arsen
580	Selen
581	Brom
582	Krypton
583	Rubidium
584	Strontium
585	Yttrium
586	Zirkon
587	Niob

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

R	Alkylrest, Arylrest
Me	CH_3-
Et	CH_2-CH_3-
n-Pr	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
i-Pr	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-$
n-Bu	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
t-Bu	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$
Ph	C_6H_5-
Mes	2, 4, 6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2-$
TMS	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
X	Halogen
LM	Lösungsmittel
THF	Tetrahydrofuran
Et_2O	Diethyläther
MS	Massenspektrometrie
M^+	Molpeak
eV	Elektronenenergie
rel. Int.	relative Intensität
$^1\text{H-NMR}$	Proton nuclear magnetic resonance
$^{31}\text{P-NMR}$	Phosphorus nuclear magnetic resonance
IR	Infrarot
s	stark
m	mittel
w	weak (schwach)
o	ortho
p	para
ber.	berechnet
DC	Dünnschichtchromatographie
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
Gl.	Gleichung

h	Stunden
Kp.	Kochpunkt
IC	Flüssigchromatographie
Lit.	Literatur
RT	Raumtemperatur
T.	Thermolyse, Pyrolyse
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Aufgabenstellung	1
2.	Kenntnisstand	
2.1.	Organoantimonverbindungen	3
2.2.	Triorganostibane	4
2.3.	Halogenorganostibane	
2.3.1.	Halogendiorganostibane	5
2.3.2.	Dihalogenorganostibane	6
2.3.3.	Dihalogentriorganostiban-Verbindungen	8
2.3.4.	Trihalogendiorganostiban-Verbindungen	9
2.3.5.	Massenspektroskopie der Halogenalkylstibane	10
2.3.6.	Diorgano(trimethylsilyl)stibane und Organo- [bis(trimethylsilyl)]stibane und deren Verhalten gegenüber Luftsauerstoff	12
2.4.	Distibane	13
2.5.	Poly(organostibane)	18
2.6.	Synthese von Phospha- und Arsaalkenen durch 1, 2 - Eliminierung von Trimethylchlorsilan	23
2.7.	Neue π -Systeme bei P-, As- und Sb-Verbin- dungen	24
3.	Eigene Arbeiten	
3.1.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	
3.1.1.	Darstellung von Bis(trimethylsilyl)methyl- chlorid	27
3.1.2.	Darstellung von Tris(trimethylsilyl)- methyllithium	28
3.1.3.	Darstellung von Trimesitylstiban	28
3.2.	Darstellung von Halogenorganosilylmethyl- stiban	
3.2.1.	Dichlorbis(trimethylsilyl)methylstiban (I)	30
3.2.1.1.	Thermolyse von Dichlorbis[(trimethyl- silyl)methyl]stiban	31
3.2.2.	Dichlortris(trimethylsilyl)methylstiban (II)	34
3.2.3.	Chlorbis[bis(trimethylsilyl)methyl]- stiban (III)	36

3.3.	Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stiban (IV)	40
3.3.1.	Eigenschaften der (trimethylsilyl)methyl-substituierten Stibane (I - IV)	42
3.4.	Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]-distiban (V)	44
3.5.	Monocyclische Organotri- und -tetrastibane: Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_n$ ($n = 3, 4$) (VI, VII)	49
3.6.	Versuche zur Darstellung von Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]distiben (VIII) und dessen Komplexierung mit Wolframhexacarbonyl zu dem Komplex Pentacarbonyl-{Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]distiben}wolfram (IX, X)	54
3.7.	Darstellung von Halogenorganomesitylstibanen	
3.7.1.	Darstellung von Dibromtrimesitylstiban, $\text{Mes}_3\text{SbBr}_2$ (XI)	59
3.7.2.	Darstellung von Dibrommesitylstiban (XII) durch Austauschreaktion an Mes_3Sb	62
3.7.3.	Darstellung von Bromdimesitylstiban, Mes_2SbBr (XIII)	65
3.7.3.1.	Darstellung von Mes_2SbBr durch die thermische Zersetzung von $\text{Mes}_3\text{SbBr}_2$	65
3.7.3.2.	Darstellung von Bromdimesitylstiban durch Austauschreaktion	66
3.7.3.3.	Darstellung von Bromdimesitylstiban durch Grignard-Reaktion	67
3.7.4.	Darstellung von Dichlortrimesitylstiban, $\text{Mes}_3\text{SbCl}_2$ (XIV)	69
3.7.5.	Darstellung von Dichlormesitylstiban, MesSbCl_2 (XV)	70
3.7.6.	Darstellung von Chlordimesitylstiban, Mes_2SbCl (XVI)	72
3.7.7.	^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Halogenmesitylstibane	73
3.7.8.	Raumerfüllung der Halogenmesitylstibane	74
3.7.9.	Vergleich der Fragmentierungen von Halogenmesityl-, -phenyl- und -alkylstibanen im Massenspektrum	76

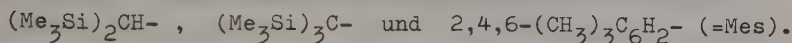
3.7.10.	Überlegung zur Komproportionierungsreaktion	78
3.8.	Darstellung von Mesityl(silyl)stibanen	
3.8.1.	Darstellung von Dimesityl(trimethylsilyl)- stiban, $\text{Mes}_2\text{SbSiMe}_3$ (XVII)	80
3.8.2.	Thermische Zersetzung von Dimesityl(tri- methylsilyl)stiban	82
3.8.3.	Umsetzung von Dimesityl(trimethylsilyl)- stiban mit Luftsauerstoff	83
3.9.	Synthese von Tetramesityldistiban, Mes_4Sb_2 (XIX)	84
3.9.1.	Vergleich der Fragmentierungen von Tetra- alkyl-, Tetraphenyl- sowie -mesityldistiban im MS	86
3.10.	Darstellung von Tetramesitylcyclo-tetra- stiban, Mes_4Sb_4 (XX)	88
3.11.	Synthese von Siloxistibanen $\text{Ph}_n\text{Sb}(\text{OSiMe}_3)_{3-n}$ durch Luftoxidation von Silylstibanen $\text{Ph}_n\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$) (XXI, XXII, XXIII)	90
3.11.1.	Oxidation von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$	91
3.11.2.	Oxidation von $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$	92
3.11.3.	Oxidation von $\text{Ph}_2\text{SbSiMe}_3$	94
3.11.4.	Diskussion	94
4.	Experimenteller Teil	
4.1.	Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden	96
4.2.	Beschreibung der Versuche	
4.2.1.	Herstellung von Dichlorbis(trimethylsilyl)- methylstiban (I)	96
4.2.2.	Synthese von Dichlortris(trimethylsilyl)- methylstiban (II)	97
4.2.3.	Synthese von Chlorbis[bis(trimethylsilyl)- methyl]stiban (III)	97
4.2.4.	Synthese von Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]- stiban (IV)	98
4.2.5.	Synthese von Tetrakis[bis(trimethylsilyl)- methyl]distiban (V)	99

4.2.6.	Synthese von Tris[bis(trimethylsilyl)-methyl]cyclo-tristiban (VI) und Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]cyclo-tetra-stiban (VII)	99
4.2.7.	Versuch zur Synthese von Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]distiban (VIII) und dessen Komplexierung mit Wolframhexacarbonyl (IX) oder (X)	100
4.2.8.	Synthese von Dibromtrimesitylstiban, $\text{Mes}_3\text{SbBr}_2$ (XI)	
4.2.8.1.	durch direkte Bromierung von Trimesitylstiban	101
4.2.8.2.	durch Grignard-Reaktion	102
4.2.9.	Synthese von Dibrommesitylstiban, MesSbBr_2 (XII) durch Austauschreaktion	102
4.2.10.	Synthese von Bromdimesitylstiban, Mes_2SbBr (XIII)	
4.2.10.1.	durch thermische Zersetzung von Dibromtrimesitylstiban	103
4.2.10.2.	durch Austauschreaktion	103
4.2.10.3.	durch Grignard-Reaktion	104
4.2.11.	Synthese von Dichlortrimesitylstiban, $\text{Mes}_3\text{SbCl}_2$ (XIV)	104
4.2.12.	Synthese von Dichlormesitylstiban, MesSbCl_2 (XV), durch Austauschreaktion	105
4.2.13.	Synthese von Chlordimesitylstiban, Mes_2SbCl (XVI)	
4.2.13.1.	durch Austauschreaktion	106
4.2.13.2.	durch thermische Zersetzung von $\text{Mes}_3\text{SbCl}_2$	107
4.2.14.	Synthese von Dimesityl(trimethylsilyl)-stiban, $\text{Mes}_2\text{Sb}(\text{SiMe}_3)$ (XVII)	107
4.2.15.	Umsetzung von Dimesityl(trimethylsilyl)-stiban (XVII) mit Luftsauerstoff zu Dimesityl(trimethylsilyloxi)stiban, $\text{Mes}_2\text{SbOSiMe}_3$ (XVIII)	108
4.2.16.	Synthese von Tetramesityldistiban, Mes_4Sb_2 (XIX)	109

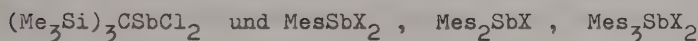
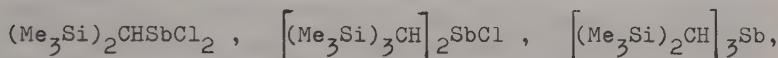
4.2.17.	Synthese von Tetramesitylcyclo-tetra- stiban, Mes_4Sb_4 (XX)	109
4.2.18.	Synthese von Siloxistibanen $\text{Ph}_n\text{Sb}(\text{OSiMe}_3)_{3-n}$ durch Luftoxidation von Silylstibanen $\text{Ph}_n\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_{3-n}$ $n = 1, 2, 3$ (XXI, XXII, XXIII)	110
4.2.18.1.	Synthese von Tris(trimethylsiloxi)stiban, $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Sb}$ (XXI)	110
4.2.18.2.	Synthese von Phenyl-bis(trimethylsiloxi)- stiban, $\text{PhSb}(\text{OSiMe}_3)_2$ (XXII)	111
4.2.18.3.	Synthese von Diphenyl(trimethylsiloxi)- stiban, $\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{OSiMe}_3)$ (XXIII)	111
5.	Zusammenfassung	112
6.	Literaturverzeichnis	116

1. Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Darstellung einer Reihe antimonorganischer Verbindungen mit den sterisch anspruchsvollen Substituten:

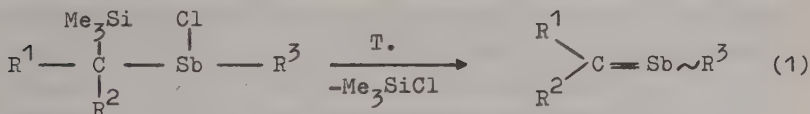


Dabei sollte zunächst geprüft werden, wieviele dieser voluminösen Reste am Sb-Atom eingeführt werden können. Durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen eines entsprechenden Lithium- oder Magnesiumalkyls oder Grignard-Reagenzes mit SbCl_3 sollte die Darstellung der neuartigen Verbindungen



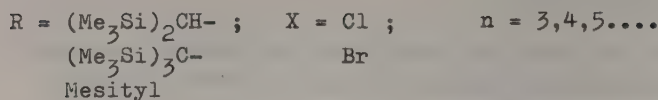
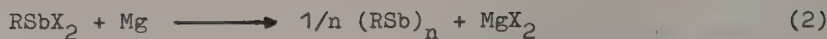
(X = Br, Cl)⁴⁰⁾ versucht werden.

Es sollte auch untersucht werden, ob Chlororganostibane, die an einem dem Antimon benachbarten C-Atom Trimethylsilylgruppen tragen, fähig sind, unter 1,2-Eliminierung Trimethylchlorsilan abzuspalten und das entsprechende Stibaalken zu bilden.

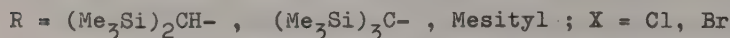


$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H} \text{ oder } (\text{Me}_3\text{Si}); \text{R}^3 = \text{Cl} \text{ oder } (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$

Reduktionsreaktionen der Dihalogenide RSbX_2 ; R = $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}-$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-$ und $\text{C}_9\text{H}_{11}-$ etwa mit Mg/THF oder anderen Reduktionsmitteln sollten Polystibane der Formel $(\text{RSb})_n$ ergeben, die aufgrund des sterischen Faktors in Form von Ringen, ähnlich dem $(t\text{-BuSb})_4$ ^{71),74)} anfallen können.



Die Reduktion der Halogendialkylstibane sollte Distibane $\text{R}_2\text{Sb-SbR}_2$ ergeben.⁶⁴⁾



Reduktionsreaktionen von Mes_2SbX und Me_3SiCl mit Hilfe von Mg sollten zeigen, ob die zu $\text{Ph}_2\text{SbSiMe}_3$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)⁹⁰⁾ analogen Mesitylverbindungen hergestellt werden können.



Schließlich war das Verhalten der Silylorganostibane an der Luft zu prüfen.

2. Kenntnisstand

2.1. Organoantimonverbindungen

Organische Verbindungen des Antimons sind seit längerer Zeit bekannt. Bereits im Jahre 1850 konnten Löwig und Schweizer ¹⁾ die ersten Organoantimonverbindungen herstellen. Die folgenden Jahre (1855 - 1905) umfaßten die Entwicklung allgemeiner, anwendbarer Methoden zur Herstellung von Organoantimonverbindungen.²⁾

Nach der Herstellung von Salvarsan ³⁾ gelang die Synthese von Antimonanaloga, die sich jahrelang bei der Bekämpfung verschiedener Tropenkrankheiten bewährt haben.^{4),5),6)}

Die Kenntnis von den Organoderivaten des Antimons sowie des Arsens und des Bismuts wurde seit dem Ersten Weltkrieg in allen Richtungen entwickelt. Das Schwergewicht der Untersuchungen auf diesem Gebiet hat sich in der neuen Zeit auf Struktur und Stereochemie ⁷⁾ der Organoverbindungen verlagert, besonders auf deren Anwendung als Liganden in der Koordinationschemie.⁸⁾

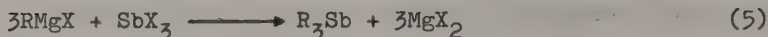
Die Monographien von Doak, Freedmann ⁹⁾ und Dub ¹⁰⁾ geben einen guten Überblick über die Organoantimonverbindungen. Die aktuellen Ergebnisse der Organoantimonchemie seit dem Jahre 1970 sind den Zeitschriften "Organometallic Chemistry Reviews B" und "Journal of Organometallic Chemistry" zu ersehen. Im Jahre 1978 erschien ein weiteres Werk, Houben-Weyl ¹¹⁾, in dem die organischen Verbindungen von Arsen, Antimon und Bismut sowie ihre Herstellungsmethoden ausführlich beschrieben worden sind. Außerdem sind drei Bände von "Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie" ¹²⁾ über antimonorganische Verbindungen erschienen, die umfassende Dokumentationen beinhalten.

Die genannte Literatur reicht aus, um sich auf dem Gebiet der Organoantimonchemie zu informieren.

Antimon geht organische Verbindungen ein, bei denen die Koordinationszahl häufig 3 oder 5 beträgt. Die im folgenden beschriebenen Verbindungsklassen waren wichtig für diese Arbeit.

2.2. Triorganostibane

Eine einfache und bekannte Methode zur Darstellung von Trialkylstibanen ist die Umsetzung von Antimontrihalogeniden mit aliphatischen Grignard-Verbindungen.¹³⁾



Die Reaktion wird meistens in Diethylether oder Tetrahydrofuran durchgeführt, wobei der Sauerstoff während der Reaktion ausgeschlossen werden muß. Um die Ausbeute bei dieser Reaktion zu erhöhen, wird

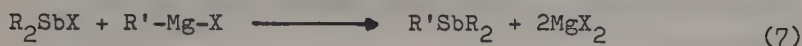
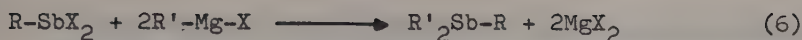
- a) das in Lösungsmittel gelöste SbCl_3 in das RMgX langsam zugetropft und
- b) ein kleiner molarer Überschuß pro zu ersetzendem Halogenatom eingesetzt.¹⁴⁾

Ein anderer wichtiger Faktor stellt bei der Gleichung (5) die Temperatur dar. Die Herstellung des Tri-tert.-Butylstibans ist nur bei höheren Temperaturen möglich.¹⁵⁾

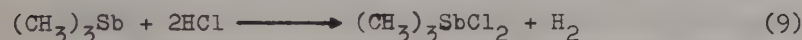
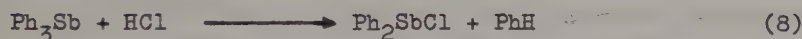
Bei niedrigeren Temperaturen erhält man ausschließlich das Chlordi-tert.-butylstiban ($\text{t-Bu}_2\text{SbCl}$) als Hauptprodukt.^{13), 16)} Auf diese Art und Weise ergibt sich eine gute Ausbeute des Trimethylstibans, jedoch läßt es sich von der ätherischen Lösung nicht destillativ trennen.¹⁷⁾

Triethylstiban kann man analog herstellen und durch mehrfache Destillation von Äther trennen.¹⁵⁾ In fast allen Fällen sind statt Grignard-Verbindungen auch Organolithiumverbindungen verwendbar. In solchen Fällen ist eine bessere Ausbeute bei tert.-Stibanen zu erwarten.^{18), 19), 20), 21), 22), 28)}

Die unsymmetrischen Trialkylstibane werden durch Umsetzung von Dihalogenorgano- bzw. Halogendiorganostibanen mit der jeweiligen Grignard-Verbindung hergestellt.¹¹⁾



Die geringe Neigung der Triarylstibane im Vergleich zu den Trialkylen in den fünfwertigen Zustand überzugehen, zeigt sich besonders deutlich anhand der folgenden Gleichungen ^{24),25)}:



2.3. Halogenorganostibane

2.3.1. Halogendiorganostibane

Dieser Verbindungstyp entspricht der Formel R_2SbX ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) und kann nach folgenden Methoden hergestellt werden, und zwar durch:

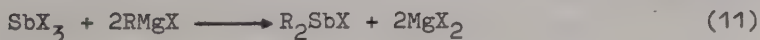
- 1.) Eliminierung von RX aus R_2SbX_2 nach Morgan und Davies ^{13),24),26),27),28),29),30),31),32),33),41),59)}:



$\text{R} = \text{Me, Et, Pr, i-Pr, n-Bu, Ph}$

Nach Breunig ⁹¹⁾ sind die tert.-Butyl-substituierten Verbindungen des fünfwertigen Antimons zu instabil und zerfallen uneinheitlich.

- 2.) Herstellung durch Umsetzung eines Grignard-Reagenzes ¹⁹⁾:



Das sterisch anspruchsvolle t-BuMgCl begünstigt diese Reaktion.

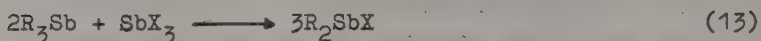
- 3.) Spaltung von Distibanen mit Halogenen ^{34),35)}:

(Lit. 34: SO_2Cl_2 als Cl -Träger)



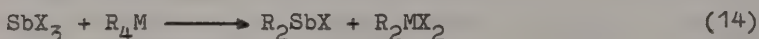
$\text{R} = \text{Me, Et, Pr}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$

- 4.) Komproportionierung von Trialkylstibanen oder Triarylstibanen mit Antimontrihalogeniden (Austauschreaktionen) ^{36),37),45)}:



R = Me, Et, Ph; X = Cl, Br; Lösungsmittel ist Dichlormethan; N,N-Diethylacetamid (Lit. 45, kein Lösungsmittel)

- 5.) Arylierung von SbX_3 mit R_4M (M = Pb, Sn) ^{38),39)}:



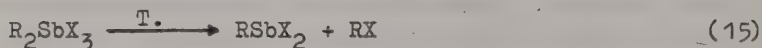
R = Ph; X = Cl

Halogendiorganostibane sind farblose oder hellgelbe Verbindungen, die sich in flüssiger Form (Öl) oder in Form von Feststoffen befinden. Sie stellen sich als hochreaktive und meistens luft- und lichtempfindliche Verbindungen dar und sind gut löslich in organischen Lösungsmitteln.

2.3.2. Dihalogenorganostibane

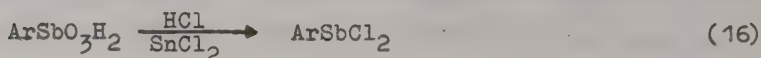
Die $RSbX_2$ -Verbindungen (R = Alkyl, Aryl; X = Cl, Br, I) lassen sich nach folgenden Methoden gewinnen:

- 1.) Pyrolyse von R_2SbX_3 ^{26),27),28),31),40),41)}:



R = Me, i-Pr, n-Bu; X = Cl, Br, I

- 2.) Reduktion von aromatischen Stibonsäuren im Säuremedium ^{11),12)}:



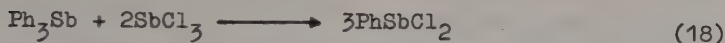
- 3.) Alkylierung von $SbCl_3$ mit entsprechenden Grignard-Verbindungen ^{40),43),44)}:



R = t-Bu; X = Cl, Br

Breunig und Kanig ⁴⁰⁾ berichten, daß sie bei der Umsetzung von $i\text{-PrMgCl}$ und SbCl_3 (1:1 und 1:2) $i\text{-Pr}_3\text{SbCl}_2$ erhielten.

- 4.) Komproportionierung von R_3Sb mit SbX_3 in organischen Lösungsmitteln ¹¹⁾:



Sowerby et al. gelang die Durchführung der Komproportionierung ohne die Anwendung von Lösungsmitteln. ⁴⁵⁾

Nach der Erfahrung von Sowerby läßt sich das Ph_2SbCl bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden herstellen, wobei das Ph_2SbBr wegen des höheren Schmelzpunktes von SbBr_3 gegenüber SbCl_3 bei $35^\circ - 40^\circ\text{C}$ synthetisiert wird.

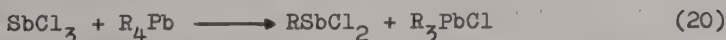
Bei der Verbindung des Typs $(\text{YC}_6\text{H}_4)_2\text{SbX}$ oder $(\text{YC}_6\text{H}_4)\text{SbX}_2$ ($\text{Y} = \text{Me}, \text{F}, \text{Br}; \text{X} = \text{Cl}$) ist die Geschwindigkeit des Ablaufes der Komproportionierungsreaktion wesentlich geringer.

- 5.) Destillation von Dichlor(phenyl)stiban unter vermindertem Druck ⁴⁶⁾:



$\text{R} = \text{Ph}$

- 6.) Alkylierung von SbCl_3 mit R_4Pb ^{9), 47)}:



Dihalogenorganostibane fallen im allgemeinen als Kristalle aus. Sie sind als thermisch instabile Verbindungen relativ luftstabil. Sie werden durch Wasser zu den entsprechenden Oxiden hydrolysiert.

2.3.3. Dihalogentriorganostiban- Verbindungen

Dihalogentrialkyl- und -triarylstibane werden im allgemeinen durch die direkte Halogenierung der tert.-Stibane mit Halogen hergestellt.¹¹⁾



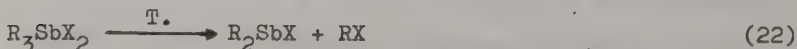
R = Alkyl, Aryl; X = Cl, Br, I

Da die Reaktion sehr exotherm verläuft, ist die Kühlung bis zu $-78^{\circ}C$ erforderlich. Als Lösungsmittel können Diethyläther, Petroläther, Acetonitril, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff verwendet werden.⁴⁸⁾ Das Halogen wird unter ständigem Rühren zu den Lösungen der tertiären Stibane in das jeweilige Lösungsmittel gegeben.

Bei der Bromierung und Jodierung darf kein hoher Überschuß von Brom oder Jod zugeführt werden, da sonst salzartige perhalogenierte Additionsverbindungen entstehen können.^{13), 49)}

Dihalogentriorganostibane sind meistens luft- und relativ thermostabil und erscheinen als kristalline Feststoffe. Sie haben häufig einen höheren Schmelzpunkt (über $100^{\circ}C$) und sind in den meisten polaren Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Diethyläther, schwer löslich.

Durch Pyrolyse von Dihalogentrialkylstibanen entstehen die die entsprechenden Halogendialkylstibane¹³⁾:



Die Dihalogentrialkylstibane können mit Zink^{50), 51)}, Quecksilber⁵²⁾, $LiAlH_4$ ^{53), 54)} oder Natriumhydrogensulfat^{55), 56)} reduziert werden.



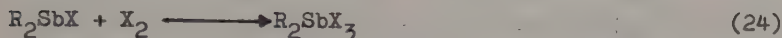
M = Zn, Hg

Die Struktur einiger Verbindungen des Typs R_3SbX_2 (R = Me, Ph; X = Cl, Br) ist bereits untersucht worden.^{9), 57)}

Sie sind monomer und ihre Struktur ist trigonal bipyramidal. Die Halogenatome besetzen axiale Positionen.

2.3.4. Trihalogendiorganostiban-Verbindungen

Trihalogendiorganostibane werden durch Halogenierung von Halogendiorganostibanen hergestellt.¹¹⁾



R = Alkyl, Aryl; X = Cl, Br, I

Da der Reaktionsverlauf exotherm ist, werden die Reaktionen in der Kälte (bei -78°C bis -20°C) durchgeführt.^{26),34),36),38),58)}

Das Ph_2SbBr_3 läßt sich bei Raumtemperatur in CCl_4 herstellen.⁴¹⁾

Die R_2SbX_3 - Verbindungen fallen als kristalline Feststoffe aus, haben scharfe Schmelzpunkte und sind thermisch relativ stabil. Die sich in wasserfreiem Zustand befindenden Verbindungen Me_2SbCl_3 und Ph_2SbCl_3 liegen in Form von Dimeren vor und sind über zwei Chloratome miteinander verbrückt (Abb.1).²³⁾

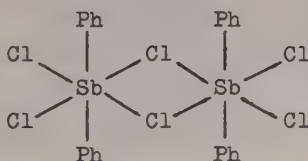


Abb.1 Struktur von Ph_2SbCl_3 .

Dagegen sind die Verbindungen Ph_2SbBr_3 , $\text{Ph}_2\text{SbBr}_2\text{Cl}$ und $\text{Ph}_2\text{SbBrCl}_2$ Monomere und haben einen trigonal bipyramidalen Aufbau (Abb.2 und Abb. 3).⁵⁸⁾

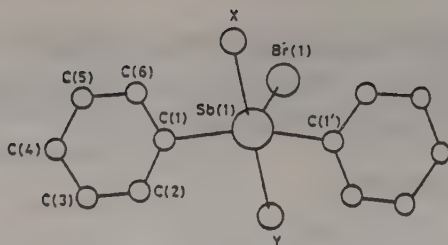


Abb. 2 Struktur von $\text{Ph}_2\text{SbX}_{3-n}\text{Y}_n$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$; $n = 1$ und 2).

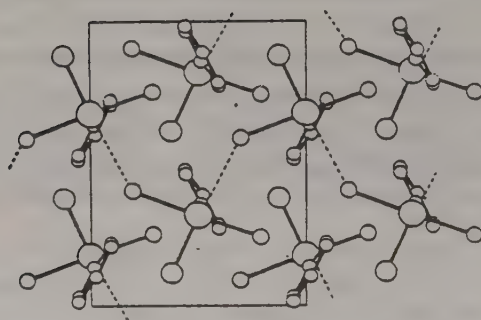


Abb. 3 Anordnung der $\text{Ph}_2\text{SbBr}_2\text{Cl}$ - Moleküle in der Elementarzelle.

(Der besseren Übersicht wegen wurden die entsprechenden symmetrischen Phenylgruppen nicht eingezeichnet.)

2.3.5. Massenspektroskopie der Halogenalkylstibane

Allen Dihalogentrialkylstibanen gemeinsam ist es, daß für das Molekülion kein intensives Signal erscheint.⁴⁰⁾

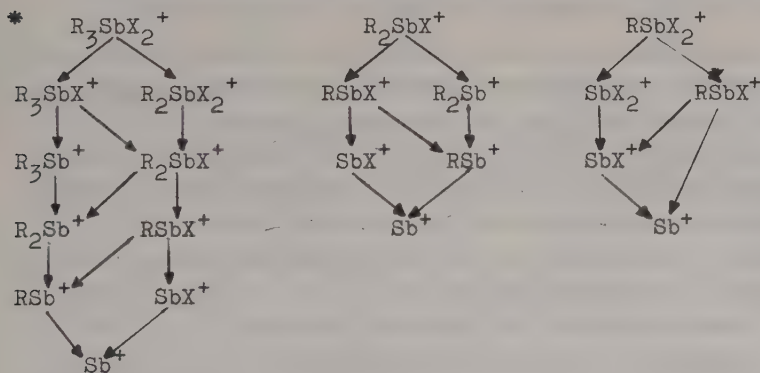
Als Ion höchster Masse findet sich in der Regel das Fragment R_2SbX_2 , das im Fall der Chlorverbindungen die relativ höchste Intensität besitzt. Die Brom- und Iodverbindungen fragmentieren hingegen bevorzugt unter Verlust eines Halogenatoms. Die Entstehung der übrigen Molekülfragmente läßt sich durch sukzessive Alkyl- und Halogen-

abspaltung erklären. Durch das Auftreten metastabiler Signale ist bei Me_3SbCl_2 und Me_3SbBr_2 jedoch gesichert, daß auch Halogen- und Halogenalkyl-Moleküle abgespalten werden können.

In den Massenspektren der Isopropylverbindungen werden auch Fragmente beobachtet, die durch Eliminierung von C_3H_6 (Propen) und C_2H_4 (Ethylen) entstanden sind.

Die Spektren der Halogenalkylstibane zeigen alle ein häufig recht intensives Molekülion. Daneben treten bei den Halogendialkylstibanen alle denkbaren Fragmente auf. Bei den Dihalogenalkylstibanen fehlen Bruchstücke der Zusammensetzung RSb . Offenbar dominiert hier die Abspaltung von Halogenalkyl.

Die wichtigsten Zerfallswege der untersuchten Halogenalkylstibane sind in Abb. 4 schematisch dargestellt.



* durch metastabile Signale belegt

Abb. 4 Fragmentierungen von Halogenalkylstibanen im MS.

2.3.6. Diorgano(trimethylsilyl)stibane und Organo[bis(trimethylsilyl)]stibane und deren Verhalten gegenüber Luftsauerstoff

Diorgano(silyl)stibane R_2SbSiR_3 wurden bisher nur wie folgt beschrieben:

$(PhCH_2)_2SbSiEt_3$ wurde von Vyazankin, Razuvaev et al.⁹²⁾ hergestellt. Die von Herbstman⁹³⁾ beschriebene Darstellung von $Bu_2SbSiMe_3$ erwies sich als nicht reproduzierbar.

Die Herstellung von $R_2SbSiMe_3$ ($R = Ph, t-Bu$) sowie von Organobis(trimethylsilyl)stibanen $RSb(SiMe_3)_2$ ($R = Ph, t-Bu$) wurde in den letzten Jahren von H. J. Breunig et al. veröffentlicht. Diese Ergebnisse sind in zwei Publikationen^{72), 90)} zusammengefaßt. Während die Synthesen der Stibane $R_2SbSiMe_3$ bezüglich Produktausbeute und -reinheit zufriedenstellend waren, wurde die Ausbeute von $PhSb(SiMe_3)_2$ von lediglich 10 % zu einem späteren Zeitpunkt von H. J. Breunig auf immerhin 40 % erhöht.⁹¹⁾

Die Erfahrungen über das Verhalten der Organo(silyl)stibane gegenüber Luftsauerstoff wurden bei der Herstellung der sehr luftempfindlichen Verbindungen gewonnen. Danach unterscheidet sich das Verhalten der tert.-Butylverbindungen prinzipiell von dem der Phenylverbindungen. Beim Öffnen eines Ar-gefüllten Gefäßes, das $t-BuSb(SiMe_3)_2$ enthielt, entstanden an der Luft quantitativ die roten Kristalle von $(Me_3Si)_2SbSb(SiMe_3)_2$. Es ist sicher, daß bei dieser Reaktion die Sb-C-Bindung angegriffen wird.

Die Synthese von Mesitylbis(trimethylsilyl)stiban wurde durch die Umsetzung von Dichlormesitylstiban bzw. Dibrommesitylstiban mit Mg/Me_3SiCl in THF erstmals von M. Ates durchgeführt.¹³²⁾ Die Ausbeute lag bei 51 % und damit deutlich über der im Fall von $PhSb(SiMe_3)_2$ erreichten Ausbeute.

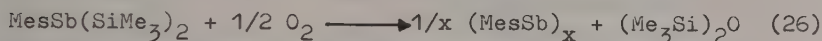


$X = Br, Cl; Mes = 2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2$

Als Nebenprodukt entstanden $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ und ein Distiban, $\text{Mes}(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}_2$. Diese Verbindungen wurden durch ^1H -NMR- und MS-Spektroskopie nachgewiesen.

Das Verhalten von Mesitylbis(trimethylsilyl)stiban gegenüber Luftsauerstoff lieferte unterschiedliche Ergebnisse:

- a) mit einem Unterschuß von Luftsauerstoff zu schwarzem Mesitylpolystiban, $(\text{MesSb})_x$, das nicht vollständig charakterisiert wurde und farblosem Hexamethyldisiloxan, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$;

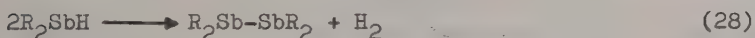


- b) mit einem Überschuß von Luftsauerstoff zu farblosen Produkten. Vermutlich entsteht zunächst Mesitylbis(trimethylsiloxystiban).



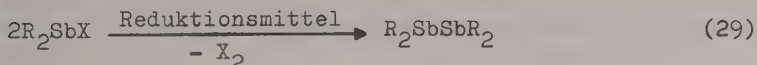
2.4. Distibane

Tetraalkyldistibane sowie Tetraaryldistibane können durch thermische Zersetzung von Diorganostibanen erhalten werden. ^{16),29),44)}



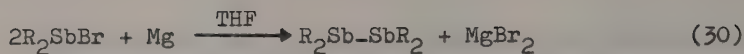
R = Alkyl, Aryl

Durch Reduktion von Halogenodialkyl(diaryl)stibanen entstehen Distibane.



Reduktionsmittel sind Natriumphosphit ^{25),61)} sowie Zink oder Quecksilber. ⁵²⁾

Distibane können auch durch Reduktion von Halogenodiorganostibanen mit Mg synthetisiert werden. ^{60),62),63),64)}



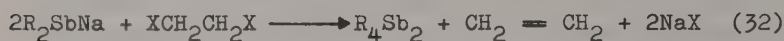
X = Br, Cl; R = Me, Et, i-Pr, n-Bu, Ph

Die Reduktion läßt sich auch mit Li oder Na in flüssigem Amoniak durchführen ²⁵⁾, z. B.

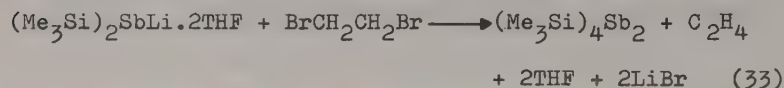


M = Li, Na

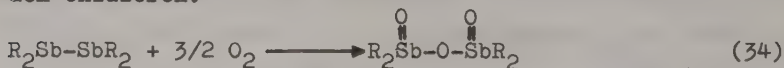
Eine andere Methode ist die Umsetzung von Antimoniden mit 1,2 Dihalogenethanen. ^{30),34),65)}



Auf ähnlichem Wege gelang G. Becker et al. die Synthese von Tetrakis(trimethylsilyl)distiban. ⁹⁷⁾

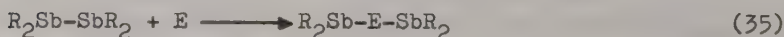


Es gelang vor kurzem A. J. Ashe, die Tetravinyldistibane zu synthetisieren und spektroskopisch zu charakterisieren. ⁶⁶⁾ Distibane sind stark oxidationsempfindliche Verbindungen, die an der Luft zu den entsprechenden Stibinsäureanhydriden oxidieren. ¹¹⁾



R = Ph, C₆H₄Br, C₆H₄CH₃, Me, Et

Nach H. J. Breunig et al. ¹³⁶⁾ führt die Reaktion von Distiban, R₄Sb₂, mit Selen und Tellur zu den entsprechenden Distiba-Selenanen und -Telluranen.



R = CH₃, C₂H₅, Ph; E = Se, Te

Mit dem von Paneth u. Mitarb. ^{108),109)} durch Einwirkung von Methylradikalen auf das Element erstmals dargestellten Tetramethyldistiban ist der erste Vertreter einer Reihe bemerkenswerter Verbindungen des dreiwertigen

Antimons genannt worden, die im festen Zustand eine nur schwach gelbe Farbe aufweisen. Dieser von mehreren Autoren Thermochromie ^{62),107)} genannte Farbwechsel tritt auch bei dem von H. J. Breunig synthetisierten Tetrakis(trimethylsilyl)distiban ¹⁰⁶⁾ und von A. J. Ashe publizierten 2,2', 5,5' - Tetramethyldistibolyl ^{97),107)} auf.

In Verbindung mit dem Farbwechsel von Organotetrastibanen hat G. Becker Molekül- und Kristallstruktur des Tetrakis(trimethylsilyl)distibans im Vergleich mit Tetraphenyldistiban untersucht. ⁹⁷⁾

Wie in ähnlichen von A. J. Ashe ^{97),107)} publizierten Tetraorganodistibanen wurden auch diese Kristallstrukturen durch eine nahezu lineare Abfolge von Sb-Sb - Hanteln charakterisiert (Abb. 5)

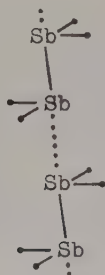


Abb. 5 Schematische Darstellung der Sb-Sb-Sb-Sb - Kette bei Tetramethyldistiban und Tetrakis(trimethylsilyl)distiban.

Der intermolekulare Sb-Sb - Kontakt innerhalb einer solchen Kette für $(Me_3Si)_4Sb_2$ ist mit 399 pm gegenüber der mit 440 pm angegebenen Summe der van der Waal - Radien verkürzt und dürfte elektronische Wechselwirkungen unbekannter Art ermöglichen, die für die Farbigkeit verantwortlich sein könnten (Abb. 6 und Abb. 7).

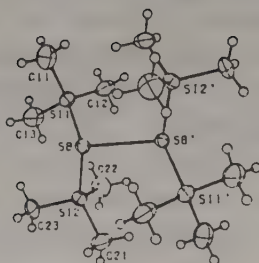


Abb. 6 Stereoskopische Darstellung eines Tetrakis(trimethylsilyl)distiban-Moleküls.

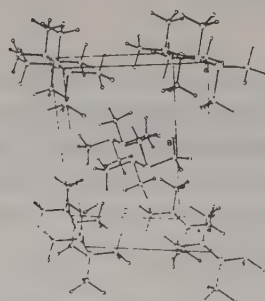


Abb. 7 Anordnung der Tetrakis(trimethylsilyl)distiban-Moleküle in der Elementarzelle.

(Der besseren Übersicht wegen wurden die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.)

In Übereinstimmung mit dieser Annahme wird eine analoge Kettenbildung bei dem im festen Zustand nur gelben Tetraphenyldistiban nicht beobachtet (Abb. 8 und Abb. 9).

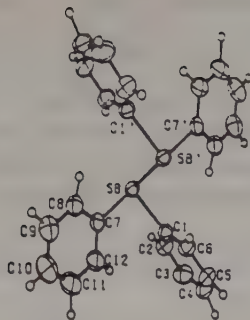


Abb. 8 Stereoskopische Darstellung eines Tetraphenyl-distibane-Moleküls.

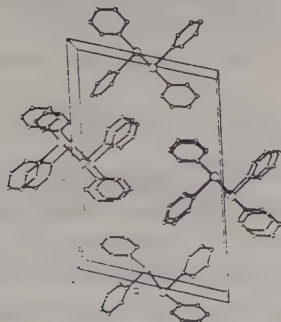
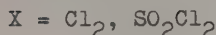
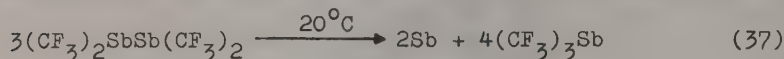


Abb. 9 Anordnung der Tetraphenyl-distibane-Moleküle in der Elementarzelle.
(Der besseren Übersicht wegen wurden die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.)

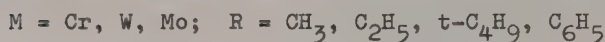
Besonders charakteristisch für die Distibane ist die Leichtigkeit, mit der die Antimon-Antimon-Bindungen gespalten werden können. So reagieren Halogene oder Halogenüberträger wie SO_2Cl_2 mit Distiban zu den entsprechenden Halogenodiorganostibanen.³⁴⁾



Neben Antimon-Antimon Bindungsspaltungen treten auch Antimon-Kohlenstoff-Bindungsspaltungen auf, was besonders bei Distibanen, deren Antimon-Kohlenstoff-Bindung durch elektronische Faktoren geschwächt wird, zu erkennen ist.⁵²⁾



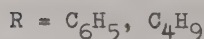
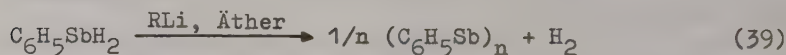
Die Komplexierung von Distibanen mit Metallcarbonylen der VI. Nebengruppe ist bereits von W. Fichtner⁶⁷⁾ untersucht worden. Dabei entstanden ein- und zweikernige Verbindungen:



2.5. Poly(organostibane)

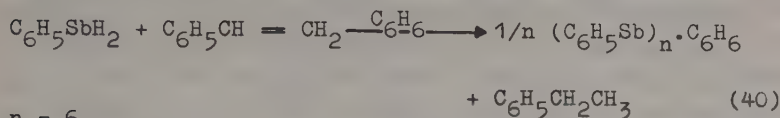
E. Wiberg und K. Mödritzer⁶⁸⁾ gelang es, durch Zersetzung von Phenylstiban ein schwarzbraunes Phenylantimon zu erhalten, das aufgrund seines Antimongehaltes weitgehend der Zusammensetzung $(C_6H_5Sb)_x$ entspricht. Diesem Produkt wird eine hochmolekulare, kettenförmige Struktur zugeschrieben.

K. Issleib und A. Balszuweit⁶⁹⁾ versetzten bei $-50^\circ C$ eine Lösung von Phenylstiban in Äther mit wenig Organyl-lithium, wobei unter Wasserstoffentwicklung Phenylantimon entstand.



Ein Jahr später gelang ihnen durch Umsetzung von Phenylstiban mit Styrol in Benzol die Herstellung eines neuen

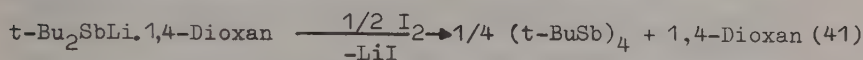
Polystibans mit der vermutlichen Formel $(C_6H_5Sb)_6 \cdot C_6H_6$ ⁷⁰⁾.



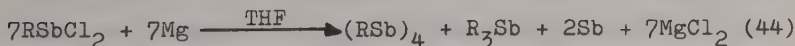
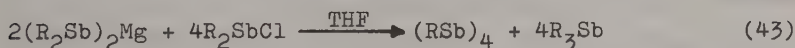
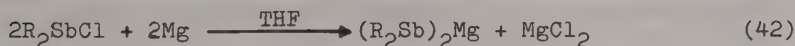
$n = 6$

Die Autoren schlagen für die obige Verbindung eine Sechserstruktur vor.

Im Jahre 1965 erhielten Issleib et al. ¹⁶⁾ das Tetratert.-butyl-cyclotetrastiban.

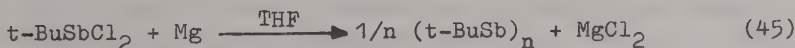


H. J. Breunig ^{43), 71), 73)} formulierte die Umsetzung von Chlorditert.-butylstiban und von Dichlor(tert.-butyl)-stiban mit Magnesium in THF unter Bildung einer durch Äther stabilisierten Grignard-artigen Verbindung, die mit weiteren Ausgangsverbindungen zu den Produkten der Alkylwanderung Tritert.-butylstiban und Tetratert.-butyl-cyclotetrastiban reagiert (Gleichung 42 - 44).



$R = t-Bu$

Das erste Pentatert.-butyl-cyclopentastiban wurde von H. J. Breunig und H. Kischkel ⁷⁴⁾ dargestellt. Es gelang ihnen, bei der Enthalogenierung von $t-BuSbCl_2$ mit Mg in Tetrahydrofuran neben dem Hauptprodukt $(t-BuSb)_4$ auch die Fünfringverbindung $(t-BuSb)_5$ herzustellen.

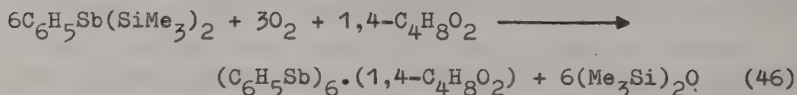


$n = 4$ und 5

Antimondreiringe finden sich in Polycyclen wie $CH_3C(CH_2Sb)_3$. ⁷⁵⁾

Poly(organostibane) können allgemein als offenkettige Verbindungen unterschiedlicher Kettenlänge ($X = 1 \longrightarrow \infty$) oder als cyclische Verbindungen unterschiedlicher Ringgröße vorliegen. Bei den Ringen wäre spektroskopisch zwischen den verschiedenen Ringkonformeren und Isomeren zu unterscheiden. Bei der Synthese von Poly(organostibanen) besteht die Möglichkeit, daß Halogendiorganostibane zum Kettenabbruch und Antimontrihalogenide zu Kettenverzweigungen führen. Die bisher vorliegenden Befunde weisen darauf hin, daß zur Stabilisierung von Alkylcyclostibanen $(RSb)_n$ besonders sperrige Alkyl- oder Arylreste erforderlich sind.^{74),143)}

Die Synthese sowie die Röntgenstruktur des ersten Cyclohexastibans wurden von H. J. Breunig et al. beschrieben.¹⁴³⁾ Sie berichteten über Hexaphenyl-cyclohexastiban- (1,4-Dioxan), das in gelben Nadeln direkt aus der Reaktionslösung auskristallisiert, wenn $C_6H_5Sb(SiMe_3)_2$ in 1,4-Dioxan gelöst und langsam an der Luft oxidiert wird. Daneben entsteht, leicht im Reaktionsgemisch durch sein 1H -NMR-Signal bei $\delta = 0.1$ nachweisbar, Hexamethyldisiloxan, so daß sich folgende Bruttoreaktionsgleichung ergibt:



Das neue Cyclostiban hat einige ungewöhnliche Eigenschaften: es ist im festen Zustand, wie die Synthese zeigt, bemerkenswert inert gegen O_2 . Lösungen von Hexaphenyl-cyclohexastiban, das in $CHCl_3$ und Toluol etwas löslich ist, reagieren hingegen sehr rasch mit Luft zu farblosen Feststoffen. Eine Umwandlung in schwarzbraune Festkörper - vermutlich das polymere "Phenylstiban" - findet beim Erwärmen und nachfolgenden Abkühlen des Produktes in Toluol statt. Aus diesem Grund und weil die Löslichkeit bei Raumtemperatur zu gering ist, konnte die Ringgröße durch Molgewichtsbestimmungen in Lösung nicht ermittelt werden.

Auch das EI-Massenspektrum liefert keinen Identitätsbeweis, denn die ab ca. 200°C Ofentemperatur erscheinenden signifikanten Signale stammen von Fragment-Ionen wie $(C_6H_5Sb)_4$ und $(C_6H_5Sb)_3$ und von Umlagerungsprodukten wie $(C_6H_5)_5Sb_3$. Bei 100°C treten die Signale von Dioxan auf. Im FD-Massenspektrum konnten nur Signale von Oxidationsprodukten beobachtet werden. Das IR-Spektrum von $(PhSb)_6$ -Dioxan zeigt oberhalb von 200 cm^{-1} die für C_6H_5Sb -Einheiten sowie für Dioxan typischen Absorptionen. Dieses ist auch im 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) nachzuweisen, wobei die Signallage durch den $(C_6H_5Sb)_6$ -Ring nicht beeinflusst wird. In Lösung ist also die Wechselwirkung zwischen Dioxan und Cyclostiban sehr schwach. Breite Multiplett-Signale der Phenylprotonen erscheinen im Erwartungsbereich.

Um einen eindeutigen Beweis für die Molekülstruktur zu erhalten und um die Rolle des Dioxans bei der Stabilisierung des $(C_6H_5Sb)_6$ -Ringes gegen Oxidation sowie Kettenbildung zu klären, wurde eine Kristallstrukturanalyse von Hexaphenyl-cyclohexastiban durchgeführt. Diese ergibt isolierte zentrosymmetrische $(C_6H_5Sb)_6$ -Moleküle (Abb. 10) mit Sb_6 -Ring in regelmäßiger Sesselkonformation und äquatorialen Phenylgruppen (Gesamtsymmetrie näherungsweise D_{3d}). Der Sb_6 -Sessel ist deutlich steiler als im analogen $[(C_6H_5)_2Sn]_6$ ¹⁴⁶⁾, die Sb-Sb-Abstände (284 pm) stimmen mit denen in Distibanen (283 - 287 pm¹⁴⁷⁾) überein. Zwischen den Dioxan-Molekülen und Sb-Atomen bestehen keine spezifischen Wechselwirkungen. Es ist Kristall-Dioxan mit van-der-Waals-Kontakten zu Phenylgruppen und einer wechselseitigen 8:8-Koordination zwischen $(C_6H_5Sb)_6$ und Dioxan.

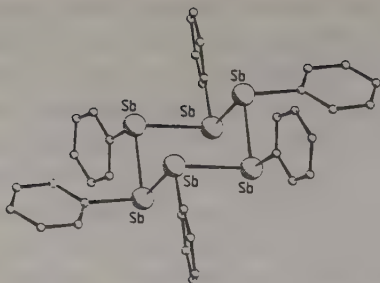


Abb. 10 Struktur des zentrosymmetrischen $(C_6H_5Sb)_6$ - Moleküls im Kristall des Hexaphenyl-cyclohexastibans.

Die Bildungsweise des Hexaphenyl-cyclohexastibans ist zunächst überraschend, da Sb-Sb-Bindungen meist reduktiv geknüpft werden. Ein verwandtes Verhalten zeigte sich erst in jüngster Zeit bei $(Me_3Sn)_3Sb$, das an der Luft zu $(Me_3Sn)_2O$ und $(Me_3Sn)_2Sb-Sb(SnMe_3)_2$ oxidiert wird.¹⁴⁸⁾

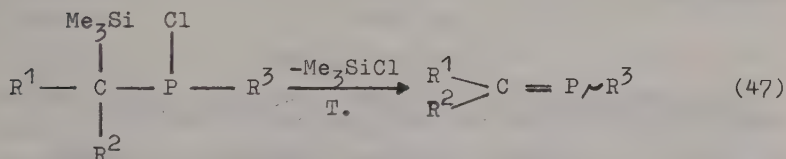
Führt man die Oxidation von $C_6H_5Sb(SiMe_3)_2$ in Benzol statt in Dioxan durch, so entstehen orangegelbe Kristalle der Zusammensetzung $(C_6H_5Sb)_6.C_6H_6$, die ebenfalls durch vollständige Elementaranalyse gesichert ist. Auch in $(C_6H_5Sb)_6.C_6H_6$ sind IR- und 1H -NMR-spektroskopisch die C_6H_5Sb -Einheiten und das Kristall-Benzol nachweisbar. $(C_6H_5Sb)_6.C_6H_6$ ähnelt dem von Issleib und Balszuweit beschriebenen "Phenylstiban".⁷⁰⁾ Es wird daher angenommen, daß es sich dabei um die gleiche Verbindung handelt.

Bei Arsen- und Phosphor-analogen Verbindungen entstehen Cyclen sowohl mit sperrigen als auch mit sterisch anspruchsvollen Substituenten. Von den Polycycloarsenen und Polycyclophosphanen mit sperrigen Substituenten sind bereits folgende Verbindungen bekannt:

(RAs) _n	n = 3,4,5	R = t-Bu ⁹⁹⁾ , 100)
	n = 4	R = Cyclohexyl ⁹⁸⁾
(RP) _n	n = 3,4,5	R = t-Bu ¹⁵²⁾
	n = 3,4	R = (Me ₃ Si) ₂ CH ¹⁰⁵⁾

2.6. Synthese von Phospha- und Arsaalkenen durch 1, 2 - Eliminierung von Trimethylchlorsilan

Bei den leichteren Halogenen des Antimons sind entsprechende Verbindungen, besonders des Phosphors in großer Zahl hergestellt und im Hinblick auf ihr thermisches Verhalten untersucht worden. Dabei zeigten sich die Arbeiten von Issleib^{82),83)}, Appel^{84),85)}, Niecke⁸⁶⁾, daß die Phosphane III, welche eine Trimethyl-silylmethyl-Gruppe und ein Chloratom tragen, befähigt sind, auf dem Weg der 1,2-Eliminierung Trimethylchlorsilan abzuspalten.



R¹, R² = Me₃Si, H

R³ = t-Bu, Ph, 2,4,6-t-Bu₃C₆H₂, (Me₃Si)₂N

Die dabei entstehenden Phosphaalkene konnten in vielen Fällen als bei Raumtemperatur stabile Verbindungen isoliert werden. Auf der Grundlage dieser Untersuchungen lassen sich Faktoren erkennen, welche die Bildung von (p-p)π-Bindungen von Kohlenstoffatom zum Heteroatom Phosphor begünstigen und die kinetische Stabilisierung des Heteroalkens gewährleisten:

- Günstig sind sperrige Substituenten am P- und am C-Atom des Phosphaalkens.
- Die Isolierung eines Phosphaalkens ist erschwert, wenn die Möglichkeit zur Mehrfacheliminierung besteht.

In der P=C-Chemie konnten mittlerweile einige neue exotische Moleküle faszinieren. Hierzu gehören sicherlich das blaugrüne 1-Phosphaazulen sowie das rote, kristalline 2-Phosphaazulen aus der Arbeitsgruppe von G. Märkel^{113),139)}, aber auch das von R. Appel und Mitarb. dargestellte gelbe Diphosphaabutadien sowie die Phosphaketene.¹¹⁴⁾ Das tert.-butyl-phosphaketen ist nur unterhalb - 60°C beständig¹¹⁵⁾, das orangefarbene, kristalline Tri-tert.-butyl-phenyl-phosphaketen ist bei Raumtemperatur stabil.^{116),140)}

Einen neuartigen Zugang zu resonanzstabilisierten P=C-Systemen beschreiben A. Schmidpeter et al.¹¹⁷⁾, indem sie formal eine P⁺-Einheit, die durch zwei Phosphanmoleküle stabilisiert als Substrat vorliegt, in eine elektronenreiche C=C-Doppelbindung einschieben.

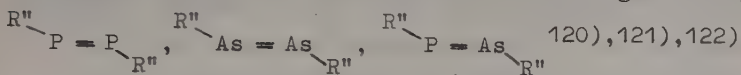
Aufgrund des thermischen Verhaltens der P- und der As-Analogverbindungen könnten sich die Organostibane auch ähnlich verhalten. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht.

2.7. Neue π -Systeme bei P-, As- und Sb-Verbindungen

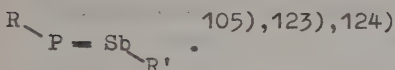
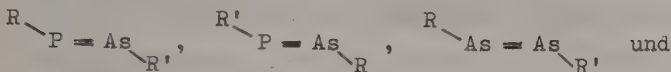
Der Versuch zur Herstellung des neuartigen P=P-Systems der Doppelbindungsregel widersprechende (p-p) π -Systeme wurde zuerst im Jahr 1877 von H. Köhler durchgeführt.¹¹⁸⁾ Jedoch konnte die von ihm hergestellte Verbindung (PhP=PPh) bisher nicht nachgewiesen werden.

Seit 1981 arbeiten mehrere Gruppen an Systemen mit π -Bindungen zwischen Elementen der 5. Hauptgruppe; entscheidende Arbeiten mit vergleichbaren Strategien wurden nahezu gleichzeitig publiziert. Erstmals konnten nun stabile Systeme mit P=As-, P=Sb- und As=As-Doppelbindungen hergestellt werden. Zur kinetischen Stabilisierung werden raumerfüllende Gruppen wie 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl (R), Bis(trimethylsilyl)methyl (R') und Tris(trimethylsilyl)methyl (R'') eingesetzt. Zuerst gelang M. Yoshifuji die Herstellung eines Diphosphens R-P=P-R.¹¹⁹⁾

Aus der Arbeitsgruppe um J. Escudié mit J. G. Wolf und C. Couret stammt die Synthese von Verbindungen des Typs

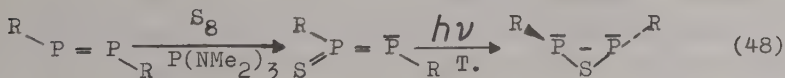


Cowley et al. berichten über die Darstellung von Verbindungen des Typs



Diese neuartigen π -Systeme fallen in Form orangefarbiger bis roter Kristalle an; Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigen die trans-Anordnung der Liganden; kurze Abstände sprechen für das Vorliegen von echten Doppelbindungen ($\text{As} = \text{P} : 2,124 \text{ \AA}$; $\text{As} = \text{As} : 2,224 \text{ \AA}$).

Von den hier beschriebenen wie auch von den bereits in den letzten Jahren erstmals vorgestellten π -Systemen mit Elementen aus der 5. Hauptgruppe werden interessante chemische und physikalische Eigenschaften berichtet. So führen Reaktionen mit Schwefel zu bisher unbekannten Thiiran-Systemen. Dies wurde zuerst von J. Escudié untersucht ($\text{R}''\text{-As-S-As-R}''$).¹²¹⁾ M. Yoshifuji und Mitarbeiter konnten an Bis(2,4,6-tert.-butylphenyl)diphosphen zeigen, daß zunächst das Diphosphenmonosulfid gebildet wird, welches sich thermisch oder photochemisch zum Dreiring umlagert.¹²⁵⁾



Zur Komplexierung des neuen (p-p) π -Systems werden von H. Cowley et al. Versuche durchgeführt.^{126), 130), 142)}

Die erstmalige Synthese von asymmetrisch substituierten P=P-Systemen erlaubt die Beobachtung von P=P-Kopplungen, die zwischen 570 Hz und 670 Hz liegen.^{127),128),129),141)} M. Yoshifuji und J. Escudié haben die Reaktionen von Diphosphenen mit Halogenen und Schwefel untersucht.^{122),125),131)} Für die Synthese des neuen (p-p) π -Systems sind große und sperrige Alkyl- oder Arylreste erforderlich, da sonst die Möglichkeit einer Umlagerung der Diphosphene oder Diarsene in eine cyclische Form besteht.¹⁰⁵⁾

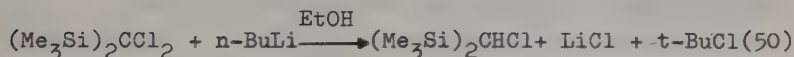
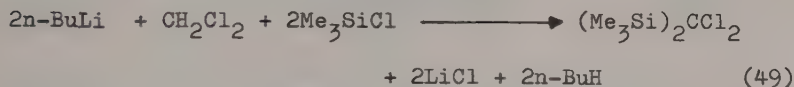
Im Zusammenhang mit Diphosphenen und Diarsenen wurden Versuche zur Darstellung der erwünschten Distibene mit $R = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$, Mesityl durchgeführt.

3. Eigene Arbeiten

3.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

3.1.1. Darstellung von Bis(trimethylsilyl)methylchlorid

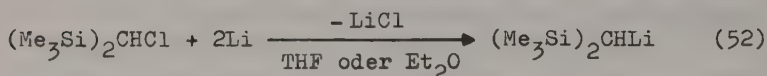
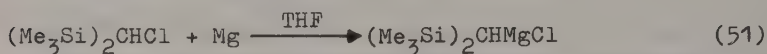
Bis(trimethylsilyl)methylchlorid wurde nach Lit. 76 und Lit. 77 in zwei Stufen gemäß den Gleichungen 49 und 50 hergestellt.



Das n-Butyllithium wird durch direkte Umsetzung von n-Butylchlorid mit Lithium in n-Pentan hergestellt. Die Reaktion verläuft photochemisch (Ultraviolettlampe) und innerhalb von zwei Stunden. Nach der Destillation des zurückgebliebenen blauen Öles erhält man die tiefblau-violette Lösung, n-Butyllithium, welches man langsam bei einer Temperatur von -110°C und unter ständigem Rühren zu Dichlorethan und Trimethylchlorsilan tropft. (Gl. 49). Das Produkt Bis(trimethylsilyl)methyldichlorid wird in Form einer farblosen Flüssigkeit bei $123^\circ\text{C}/60$ Torr destilliert. Dabei ist eine mehrmalige sorgfältige Destillation des Bis(trimethylsilyl)methyldichlorids notwendig, da bei der Synthese Nebenprodukte wie beispielsweise $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ entstehen, die sich nur schwer trennen lassen.

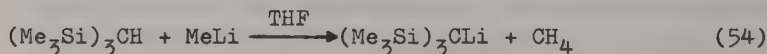
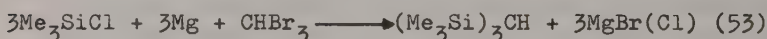
Bis(trimethylsilyl)methylchlorid lässt sich mit guter Ausbeute (über 75 %) herstellen. Der Siedepunkt bei 60 Torr beträgt 98° - 100°C. Die obengenannten Reaktionen sind temperaturabhängig und erfordern zur Durchführung eine Temperatur von - 120° bis - 100°C.

Bis(trimethylsilyl)methylchlorid reagiert mit Magnesium oder Lithium ⁷⁸⁾ zum entsprechenden Grignardreagens bzw. Lithiumalkyl.



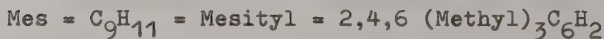
3.1.2. Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methyl-lithium

Tris(trimethylsilyl)methan wurde nach der Vorschrift von R. L. Merker und M. J. Scott ⁷⁹⁾ dargestellt und mit Methyl-lithium umgesetzt. ⁸⁰⁾



3.1.3. Darstellung von Trimesitylstiban

Trimesitylstiban wurde entsprechend der Vorschrift in Lit. 12, 81 und 96 durch Umsetzung von Mesitylbromid mit Magnesium und SbCl_3 oder SbBr_3 hergestellt.



X = Br, Cl

Trimesitylstiban wurde in Form von weißen Kristallen mit einer Ausbeute von über 60 % (Lit. 81 : 36 %) hergestellt und aus Äthanol umkristallisiert.

Trimesitylstiban wurde spektroskopisch untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum von Trimesitylstiban, gemessen mit 360 MHz, erscheinen für die Methylgruppen zwei Singuletts bei $\delta = 2,22$ ppm und $\delta = 2,25$ ppm. Das Intensitätsverhältnis beträgt 2 : 1. Das intensivere Signal bei $\delta = 2,22$ ppm ordnen wir den äquivalenten orthoständigen Methylprotonen (o) zu, das Signal bei $\delta = 2,25$ ppm resultiert von den para-Methylprotonen (p). Das Intensitätsverhältnis entspricht genau dem theoretischen Wert. Abb.11 zeigt den relevanten Strukturausschnitt von Trimesitylstiban.

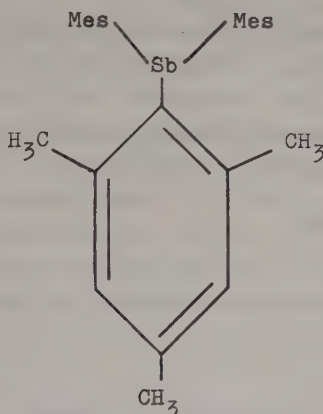
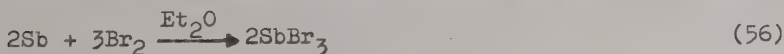


Abb. 11 Struktur von Trimesitylstiban.

Die Wasserstoffe am Ring erscheinen als ein Singulett-Signal bei $\delta = 6,8$ ppm. Das MS-Spektrum von Trimesitylstiban bei 30 eV/150°C zeigt das Molekül-Ion, $\text{M}^+ = 478$ (rel. Int. 80 %) und folgende Bruchstücke: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Sb}^+ = 359$ (50), $\text{C}_9\text{H}_{12}^+ = 120$ (65), $\text{C}_9\text{H}_{11}^+ = 119$ (100), $\text{C}_8\text{H}_9^+ = 105$ (45). Das IR-Spektrum (Film) in Nujol zeigt Schwingungen bei 1250 (w), 1150 (m), 1010 - 1020 (m), 720 (s), 570 (s), 540 (m) und 340 (m) cm^{-1} .

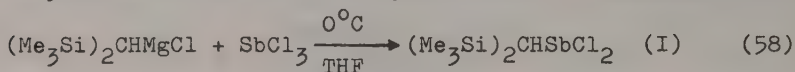
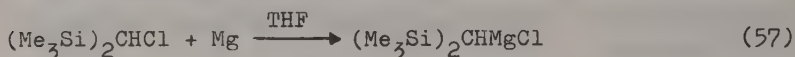
Antimontrichlorid wurde kommerziell erworben. Antimontribromid wurde durch Bromierung von Antimon in Äther hergestellt.



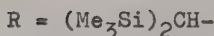
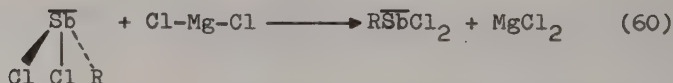
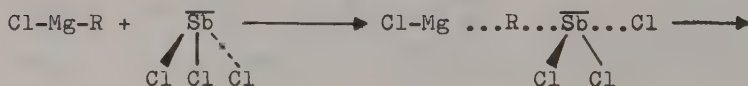
3.2. Darstellung von Halogenorganosilylmethylstiban

3.2.1. Dichlorbis(trimethylsilyl)methylstiban (I)

Die Darstellung von Dichlorbis(trimethylsilyl)methylstiban erfolgt durch Reduktion von Bis(trimethylsilyl)methylchlorid mit Magnesium in THF nach Gleichung 57, wenn man anschließend das erhaltene Bis(trimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid mit Antimontrichlorid bei 0°C nach Gleichung 58 umsetzt.⁸⁹⁾



Die Bindung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$ verläuft vermutlich nach folgenden Gleichungen:



Bei diesem Reaktionstyp erfolgen der Bindungsbruch und die Bindungsbildung gleichzeitig und kontinuierlich (Bimolekulare nukleophile Substitution, $\text{S}_\text{N}2$). Der Reduktionspartner R nähert sich dem polarisierten Molekül $\text{Cl}_2\text{Sb}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ von der dem Substituenten Cl^- entgegengesetzten Seite her und tritt bei einer bestimmten Entfernung mit $\text{Cl}_2\text{Sb}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ in Wechselwirkung. Synchron mit diesem Vorgang vergrößert sich der Bindungsabstand zwischen Cl_2Sb und Cl . Dabei wird ein Übergangszustand

durchlaufen, in dem R noch nicht sehr fest gebunden und Cl noch nicht völlig vom Rest gelöst ist. Diese Reaktion wird als polare Reaktion mehr oder weniger stark durch das Lösungsmittel THF beeinflusst. THF kann durch sein freies Elektronenpaar große Hilfe leisten.

Wegen des starken sterischen Effektes der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppe ist die Umsetzung mit Magnesium erschwert. Das Magnesium muß mit I_2 und 1,2-Dibromethan aktiviert werden. Die Reaktion 58 ist sehr temperaturabhängig. Höhere Temperaturen als 0°C führen zur Verminderung der Ausbeute. Unterhalb von 0°C entsteht Dichlorbis-[(trimethylsilyl)methyl]stiban (I) mit Ausbeuten bis zu 70 %. I fällt bei Raumtemperatur als gelbes Öl an, das bei -20°C erstarrt. Die Verbindung ist sehr stark luftempfindlich und wird bereits nach wenigen Sekunden an der Luft oxidiert. Ein Signal des Oxidationsproduktes kann im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 0,2$ ppm beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum von I in CDCl_3 mit C_6H_6 als Referenz findet man erwartungsgemäß zwei Singulets bei $\delta = 0,18$ ppm (18 H) und bei $\delta = 0,86$ ppm (1 H).

Das IR-Spektrum (Film) von I zeigt charakteristische Schwingungen bei 1250 (s) cm^{-1} , 840 (s) cm^{-1} , 670 (m) cm^{-1} , 600 (m) cm^{-1} , 330 (s) cm^{-1} . Die bei 330 cm^{-1} aufgetretene Absorption ist der SbCl-Valenzschwingung zuzuordnen.

3.2.1.1. Thermolyse von Dichlorbis[(trimethylsilyl)methyl]-stiban

Der erste Hinweis auf die Möglichkeit der Bildung von Stibaalkenen durch die Thermolyse von I ergibt sich bei der massenspektroskopischen Analyse dieser Verbindung. Das Massenspektrum von I wird bei $50^\circ\text{C}/30$ eV aufgenommen. Die Werte beziehen sich auf ^{121}Sb - und ^{35}Cl -haltige Ionen. Die Daten sind in Tab. 1 und Abb. 12 aufgeführt.

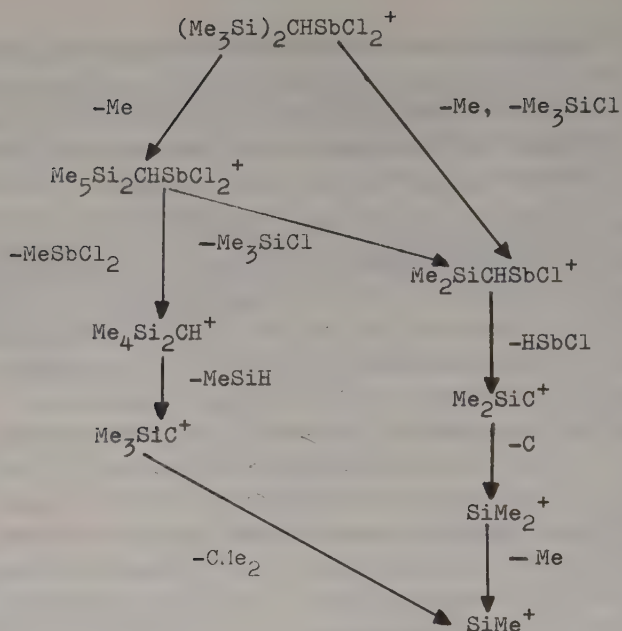
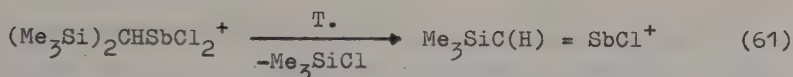


Abb. 12 Ausgewählte Zerfallsreaktionen von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2^+$ im Massenspektrometer.

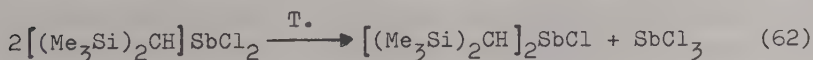
m/z	rel. Int. (%)	Zuordnung
335	100	$\text{Me}_5\text{Si}_2\text{CHSbCl}_2^+$
227	40	$\text{Me}_2\text{SiCHSbCl}^+$
129	80	$\text{Me}_4\text{Si}_2\text{CH}^+$
85	25	Me_3SiC^+
73	60	SiMe_3^+
43	10	SiMe^+

Tab. 1 MS-Daten von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$ (I) bei 30eV/50°C, bezogen auf ^{121}Sb , ^{35}Cl .

Tab. 1 und Abb. 12 zeigen eine sehr intensive Signalgruppe bei $m/z = 227$ für ein Fragment $\text{Me}_2\text{SiCHSbCl}^+$, welches dem Molekül-Ion eines Stibaalkens $\text{Me}_3\text{SiCH} = \text{Sb} \sim \text{Cl}$ abzüglich Methyl entspricht. Trimethylchlorsilan wird bei der MS-Aufnahme mit hoher Wahrscheinlichkeit als Molekül abgespalten, denn es erscheinen keine Fragmente, die auf eine sukzessive Abspaltung von Cl- und Me_3Si - Gruppen hindeuten.

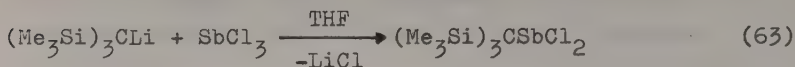


Aufgrund des MS-Spektrums von Dichlorbis[(trimethylsilyl)methyl]stiban und auch nach der Arbeit von K. Issleib^{82),83)} R. Appel^{84),85)} sowie E. Niecke⁸⁶⁾ wurde die Thermolyse von Dichlorbis(trimethylsilyl)methyl stiban unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Die Erhitzung der Verbindung I im Vakuum sowie bei vermindertem Druck zeigt jedoch, daß diese Verbindung thermisch stabil ist. Bei Temperaturen bis zu 280°C wird keine Zersetzung beobachtet. Stattdessen läßt sich Dichlorbis[(trimethylsilyl)methyl]-stiban - teilweise mit dem Oxidationsprodukt zusammen - gut sublimieren. Unter normalem Druck wird die Verbindung I rasch unter Rückflußkühler gekocht bis sie sich bei einer Temperatur von 220°C zersetzt hat. Im Reaktionskolben bleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit zurück, die bei 220°C unter Rückfluß siedete. Diese Flüssigkeit wird mit Hilfe einer Kugelrohrdestille destilliert. Beim Siedepunkt $80^\circ\text{C}/0,01$ Torr wird ein gelbes Öl erhalten, dessen NMR-Spektrum sich bei der Interpretation jedoch als sehr kompliziert erweist. Das Massenspektrum des Destillats zeigt Signale für $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SbCl}$. Dies ist auf eine Austauschreaktion nach Gleichung 62 zurückzuführen.



3.2.2. Dichlortris(trimethylsilyl)methylstiban (II)

Zur Synthese der Verbindung II wird zunächst Tris(trimethylsilyl)methan ⁷⁹⁾ mit Methyllithium ⁸⁰⁾ umgesetzt. Das so dargestellte Tris(trimethylsilyl)methylolithium wird mit Antimontrichlorid nach Gleichung 63 umgesetzt. ⁸⁹⁾



Bei dieser Umsetzung entsteht als Nebenprodukt eine rosafarbige Substanz - vermutlich $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ -, die von dem Produkt getrennt werden muß. Das wird durch Umkristallisation in n-Pentan bei -78°C erreicht. Dichlortris(trimethylsilyl)methylstiban fällt in Form weißer Kristalle aus der Pentanlösung aus. Der Reaktionsmechanismus verläuft nach dem gleichen Prinzip wie unter 3.2.1. .

Das ^1H -NMR-Spektrum von II in C_6H_6 zeigt wie erwartet ein Singulett-Signal bei $\delta = 0,30$ ppm. Das IR-Spektrum (Film) in Nujol zeigt die erwartete SbCl -Schwingung bei $330 (\text{s}) \text{ cm}^{-1}$. Gleichzeitig erscheinen Schwingungen bei $1250 (\text{s}) \text{ cm}^{-1}$, $840 (\text{s}) \text{ cm}^{-1}$, $670 (\text{m}) \text{ cm}^{-1}$, $600 (\text{m}) \text{ cm}^{-1}$.

Die Tabelle 2 zeigt die MS-Daten von II. Es ist jeweils das intensivste des zu jedem Ion gehörenden Signal von II aufgeführt. In Abb. 13 sind die jeweiligen Fragmentierungsschritte dargestellt.

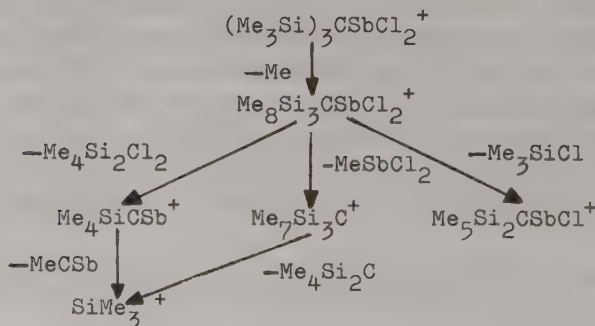
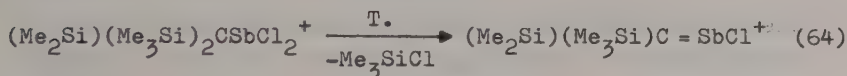


Abb. 13 Zerfallsreaktionen von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSbCl}_2$.

m/z	rel. Int. (%)	Zuordnung
407	100	$\text{Me}_8\text{Si}_3\text{CSbCl}_2$
299	30	$\text{Me}_5\text{Si}_2\text{CSbCl}$
221	100	Me_4SiCSb
201	10	$\text{Me}_7\text{Si}_3\text{C}$
73	100	SiMe_3

Tab. 2 MS-Daten von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSbCl}_2$ bei 35 eV/90°C, bezogen auf ^{121}Sb , ^{35}Cl .

Im Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSbCl}_2$ wird auch die Abspaltung von Me_3SiCl ersichtlich.



Dies deutet auf die Existenz eines Stibaalkens der Struktur $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C} = \text{SbCl}$ hin. Daher wurde auch im Fall von II das thermische Verhalten im Hinblick auf die Abspaltung von Me_3SiCl untersucht.

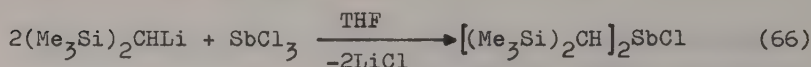
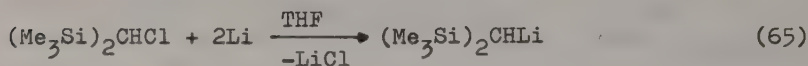
Die Thermolyse von Dichlortris(trimethylsilyl)methylstiban wird bei normalem und bei vermindertem Druck durchgeführt. Die Erhitzung der Verbindung bis 290°C ergibt jedoch keinen Hinweis auf die Abspaltung von Trimethylchlorsilan. Die Verbindung läßt sich teilweise unzersetzt sublimieren. Dies ist auf die erstaunliche Stabilität der Verbindung zurückzuführen.

Es wurden auch Versuche zur Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{SbCl}$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_3\text{Sb}$ durchgeführt. Diese zeigen, daß sich mit Standardmethoden nicht mehr als ein $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ -Substituent am Antimon einführen läßt. Dies ist sicher auf den großen Raumbedarf der sperrigen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ -Gruppen zurückzuführen.

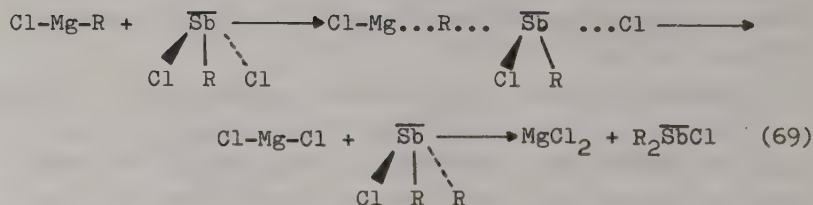
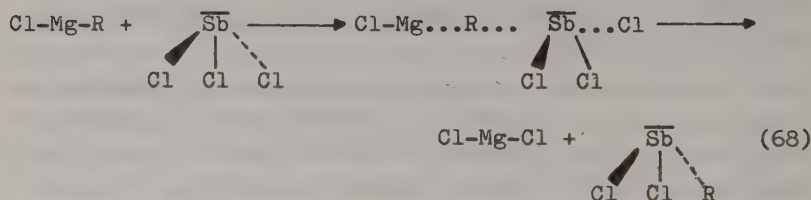
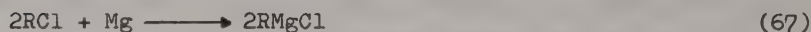
3.2.3. Chlorbis[bis(trimethylsilyl)methyl]stiban (III)

Die Verbindung III wurde bereits von M. F. Lappert et al. in Lit. 94 beschrieben, allerdings wurde sie spektroskopisch und analytisch kaum untersucht.

Zur Darstellung von III wurde zunächst durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)methylchlorid mit Lithiumsand in THF das entsprechende Lithiumalkyl $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ dargestellt. Anschließend reagiert Bis(trimethylsilyl)methyl-lithium stöchiometrisch mit Antimontrichlorid.⁸⁹⁾



Die Bildung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SbCl}$ verläuft wie im Fall $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$ (siehe 3.2.1.) vermutlich nach folgenden Gleichungen:



Die Ausbeute beträgt 81 % (in Lit. 94: 65 %).

Chlorbis[bis(trimethylsilyl)methyl]stiban wird in Form eines farblosen Öles, das bei $103^{\circ} - 105^{\circ}\text{C}/0,01 \text{ Torr}$ (Lit. 95: $147^{\circ} - 149^{\circ}\text{C}/0,2 \text{ Torr}$) siedet, hergestellt.

Das IR-Spektrum (Film) von III zeigt Schwingungen bei $1255 (\text{s}) \text{ cm}^{-1}$, $840 (\text{s}) \text{ cm}^{-1}$, $535 (\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ und $330 (\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ für νSbCl . Im Massenspektrum erscheinen folgende Fragmente (Abb. 14 und Tab. 3).

m/z	rel. Int. (%)	Zuordnung
474	30	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SbCl}$
459	80	$\text{Me}_{11}\text{Si}_4\text{C}_2\text{H}_2\text{SbCl}$
443	90	$\text{Me}_{10}\text{Si}_4\text{C}_2\text{HSbCl}$
389	30	$\text{Me}_9\text{Si}_3\text{CH}_2\text{SbCl}$
369	70	$\text{Me}_7\text{Si}_3\text{C}_2\text{SbCl}$
355	30	$\text{Me}_6\text{Si}_3\text{C}_2\text{HSbCl}$
315	90	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}$
221	60	$\text{Me}_9\text{Si}_3\text{H}_2$
207	100	$\text{Me}_6\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$
147	90	$\text{Me}_6\text{Si}_2\text{H}$
129	90	$\text{Me}_4\text{Si}_2\text{CH}$
85	30	CSiMe_3
73	100	SiMe_3
58	25	SiMe_2
43	20	SiMe

Tab. 3 MS-Daten von Chlorbis[bis(trimethylsilyl)methyl]-stiban bei 30 eV, bezogen auf ^{121}Sb , ^{35}Cl .

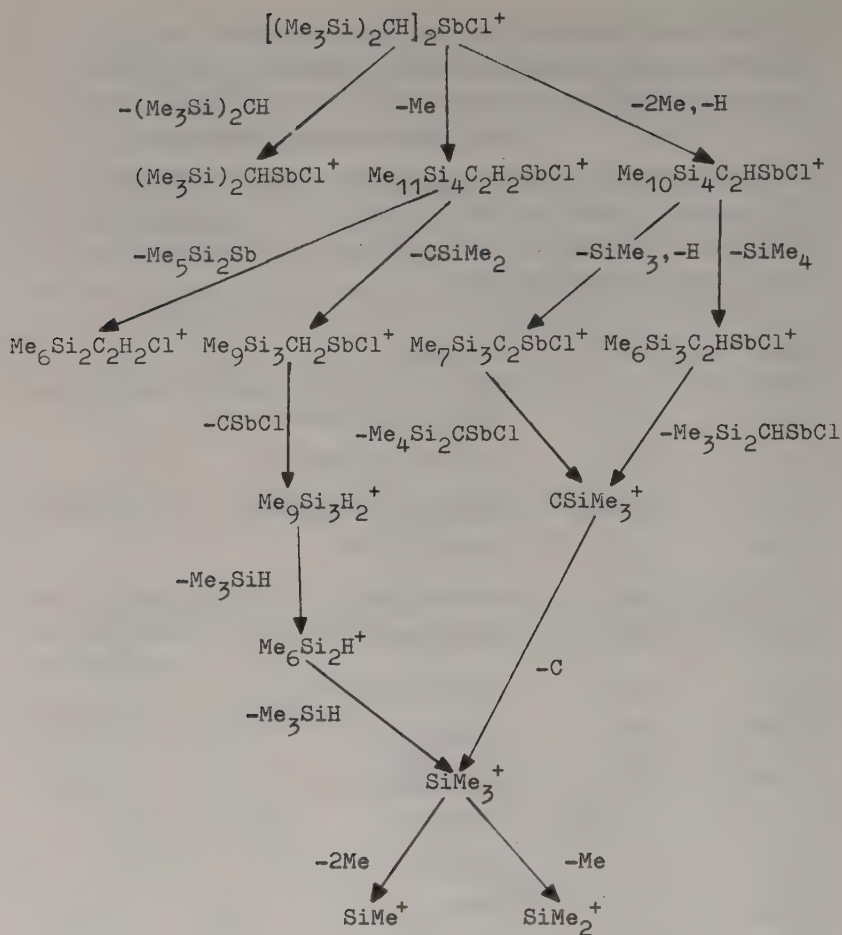
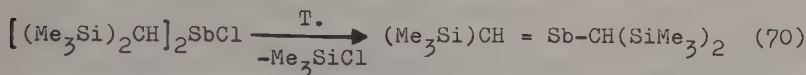


Abb. 14 Zerfallsreaktion von Chlorbis[bis(trimethylsilyl)methyl]stiban.

Auch die thermische Belastung der Verbindung III wurde untersucht. Bei der Erwärmung von III sollte die Eliminierung von Me_3SiCl nach der Gleichung 70 erfolgen.



II wird sowohl bei Normaldruck als auch bei vermindertem Druck bis 280°C erhitzt. Bei dieser Temperatur zersetzt sich die Substanz III. Das dadurch entstandene Zersetzungsprodukt wird als schwarzer Feststoff beobachtet. Die Abspaltung von Me_3SiCl kann nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von III in CDCl_3 gegenüber C_6H_6 als internem Standard zeigt erwartungsgemäß ein Singulett-Signal bei $\delta = 0,95$ ppm (1 H) für die Methinprotonen. Jedoch erscheint für die Methylgruppe in Me_3Si nicht wie in Lit. 95 beschrieben ein einfaches Singulett-Signal, sondern ein kompliziertes Multiplett bei 0,15 ppm, 0,2 ppm, 0,25 ppm (18 H). Eine Ursache hierfür ist die durch Konfigurationsstabilität am Sb-Atom bedingte diastereotopie Situation bei dieser Verbindung (Abb. 15).

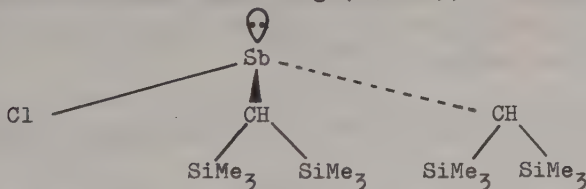


Abb. 15 Struktur von Chlorbis[bis(trimethylsilyl)methyl]-stiban.

Aufgrund der Diastereotopie befinden sich die Me_3Si - Gruppen in unterschiedlicher Umgebung. Demnach sind für die Me_3Si - Protonen zumindest zwei Singulett-Signale zu erwarten.

Die unterschiedliche Umgebung der Methylgruppen der Verbindung III kann deutlich in der Newmann-Projektion (Abb. 16) gesehen werden. Sie ist auch dann vorhanden, wenn freie

Drehbarkeit um die Sb-C - Bindungsachsen vorliegt, da in jeder denkbaren Konfiguration die Umgebung der Me_3Si - Gruppen unterschiedlich ist.

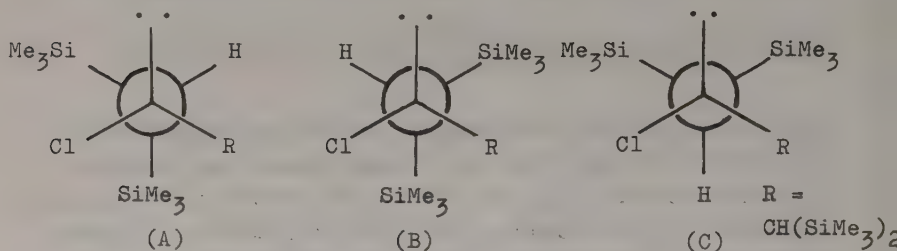
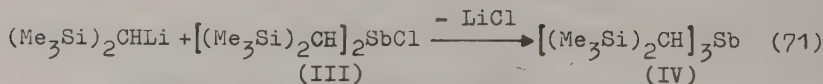


Abb. 16 Mögliche, gestaffelte Konformationen von Chlorbis[bis(trimethylsilyl)methyl]stiban.

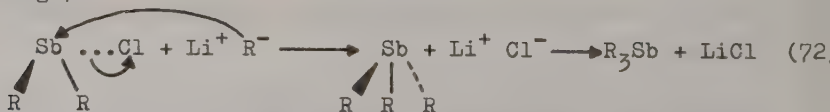
Das Auftreten von mehr als zwei Singulett-Signalen kann als Hinweis auf eine Einschränkung der freien Drehbarkeit und das Vorliegen verschiedener Konformationen A, B und C gewertet werden.

3.3. Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stiban (IV)

Die Verbindung IV wird durch die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)methylolithium mit Chlorbis[bis(trimethylsilyl)methyl]stiban hergestellt.⁸⁹⁾

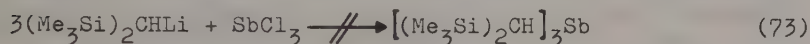


Der Reaktionsmechanismus verläuft nach folgender Gleichung 72:



Das Produkt IV wird mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach der Entfernung des Pentans wird IV im Vakuum als gelbes Öl isoliert. Die Verbindung IV ist nicht destillierbar. Sie zersetzt sich bei 180°C.

Trotz Anwendung eines Überschusses von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ und des langen Erhitzens unter Rückfluß gelang es nicht, IV durch direkte Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)methyl-lithium mit Antimontrichlorid herzustellen.



Das IR-Spektrum (Film) der Verbindung IV zeigt die charakteristischen Schwingungen bei $1255 (\text{s}) \text{ cm}^{-1}$, $840 (\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ und $530 (\text{m}) \text{ cm}^{-1}$. Im ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 mit C_6H_6 als internem Standard findet man die erwarteten Singulett-Signale bei $\delta = 0,15 \text{ ppm}$ (18 H) für CH_3 - Gruppen und $\delta = 0,7 \text{ ppm}$ (1 H) für die Methinprotonen. Das Massenspektrum der Verbindung IV findet man in Tab. 4. Es zeigt ein recht intensives Molekül-Ion sowie die erwarteten Fragmente.

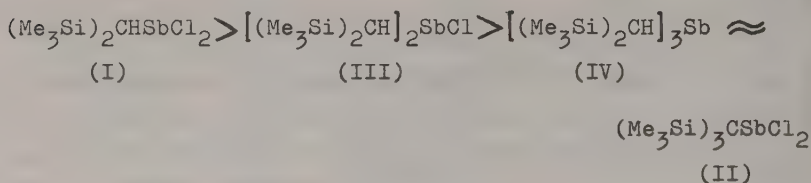
m/z	rel. Int. (%)	Zuordnung
598	30	M^+
583	3	$\text{M}^+ - \text{Me}$
439	100	R_2Sb^+
369	90	$\text{M}^+ - \text{Me}_7\text{Si}_4\text{C}$
296	20	$\text{M}^+ - \text{Me}_{10}\text{Si}_5\text{C}$
217	40	$\text{Me}_8\text{Si}_3\text{CH}$
85	35	CSiMe_3
73	15	SiMe_3

Tab. 4 MS-Daten von Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stiban, bezogen auf ^{121}Sb , ^{35}Cl .

3.3.1. Eigenschaften der (trimethylsilyl)methyl - substituierten Stibane (I - IV)

Die (trimethylsilyl)methyl - substituierten Stibane I - III sind thermisch relativ stabil und lassen sich z. T. ohne Zersetzung destillieren. Wegen dieser thermischen Stabilität ist weder bei den Verbindungen des Typs R_2SbCl [$R = (Me_3Si)_2CH$] noch bei den Verbindungen vom Typ $RSbCl_2$ [$R = (Me_3Si)_2CH$ - und $(Me_3Si)_3C$ -] die Eliminierung von Trimethylchlorsilan und die Bildung von Stibaalkenen sicher nachzuweisen.

Die zunehmende Abschirmung des Antimons durch die sperrigen Alkylsubstituenten $(Me_3Si)_2CH$ - und $(Me_3Si)_3C$ - zeigt sich anhand einer Abnahme der Reaktivität an der Luft. Bereits die Abschätzung der Beständigkeit an der Luft, wie sie z. B. durch 1H -NMR-Aufnahmen von an der Luft gelagerten Lösungen möglich ist, ergibt folgende Reihe abnehmender Reaktivität an der Luft:



Bei der Reaktion an der Luft kommen sowohl die Oxidation zu $Sb(V)$ -Verbindungen als auch die Hydrolyse der $Sb-Cl$ - Funktionen durch Luftfeuchtigkeit in Betracht.

I ist sehr luftempfindlich und zerfällt innerhalb von Sekunden; III ist einige Minuten an der Luft stabil, während IV und II bei Raumtemperatur als inert gegenüber Luft gelten können.

In dieser Abstufung der Reaktivität zeigt sich sehr schön die Abschirmung der reaktiven Zentren durch die Substituenten, wobei beim weniger raumerfüllenden $(Me_3Si)_2CH$ - Rest drei Substituenten nötig sind, um Luftstabilität zu erreichen, während im Fall des besonders sperrigen $(Me_3Si)_3C$ - Restes schon ein Substituent ausreicht.

Der Einfluß des sperrigen Alkylsubstituenten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ auf die Verbindungen I und III ist in Abb. 17 und 18 dargestellt.¹⁵³⁾

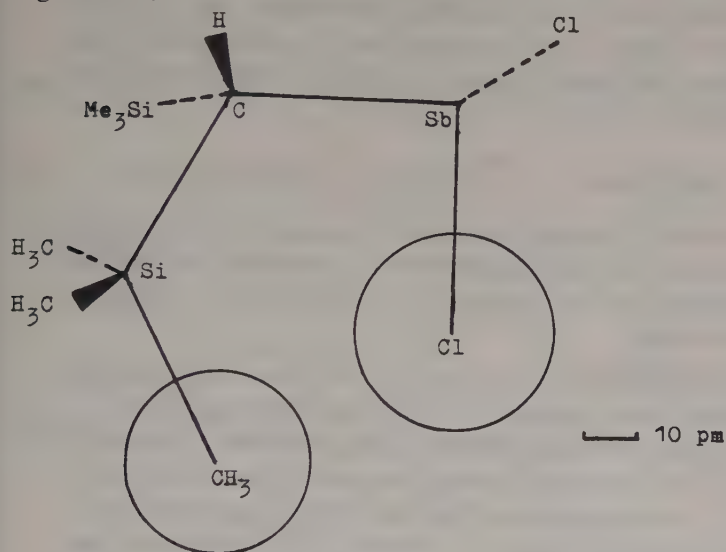


Abb. 17 Raumerfüllung der Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$ (I).

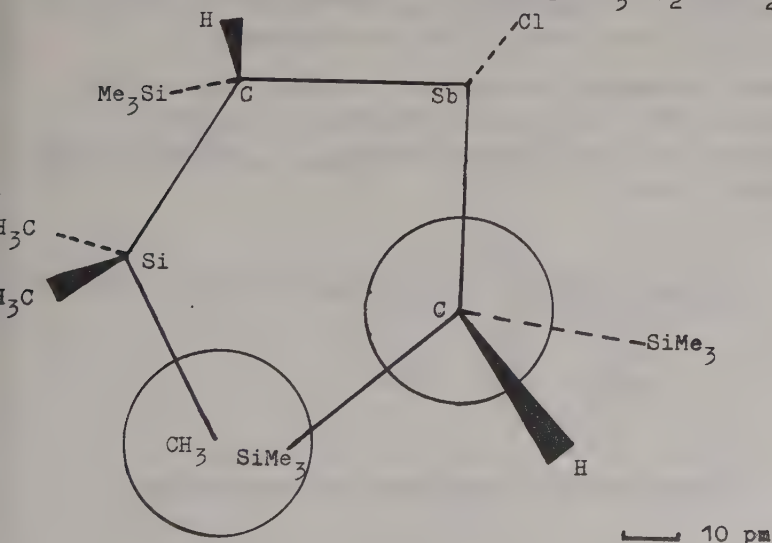
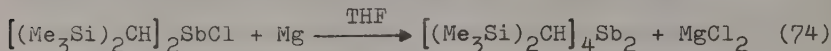


Abb. 18 Raumerfüllung der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SbCl}$ (III) mit Hilfe von van-der-Waals-Radien.¹⁵³⁾

3.4. Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]distiban (V)

Das Distiban V wird durch direkte Umsetzung von Chlorbis-[bis(trimethylsilyl)methyl]stiban mit Magnesium in THF hergestellt. Dabei wird zunächst zwei Stunden unter Rückfluß erwärmt und anschließend nach zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt.



Die Verbindung V zeigt sich als Öl mit gelb-roter Färbung. Sie erweist sich als hydrolysestabil gegenüber sauerstofffreiem Wasser. An der Luft ist V jedoch lediglich wenige Minuten haltbar.

Das Massenspektrum von V zeigt als Ion höchster Masse das charakteristische Fragment $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ sowie Fragment-Ionen wie $\text{M}^+ - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$, die ebenfalls als beweisend für die Existenz von V anzusehen sind. Daneben finden sich noch Signale für die Ausgangsverbindung R_2SbCl und auch für das Cyclotristiban R_3Sb_3 ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$). Letzteres ist möglicherweise ein Zersetzungsprodukt von V. Das Massenspektrum sowie die Fragmentierungsschritte der Verbindung V sind in Tab. 5 und in Abb. 20 aufgezeigt.

Ausgehend vom Molekül-Ion, welches nur bei einer Elektronenmenge von 20 eV - 30 eV als Hauptsignal auftaucht, lassen sich drei Zerfallswege erkennen ⁶⁷⁾, die in Abb. 19 dargestellt sind.

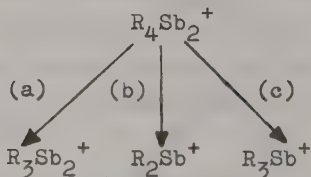


Abb. 19 Zerfallswege der Distibane im Massenspektrum.

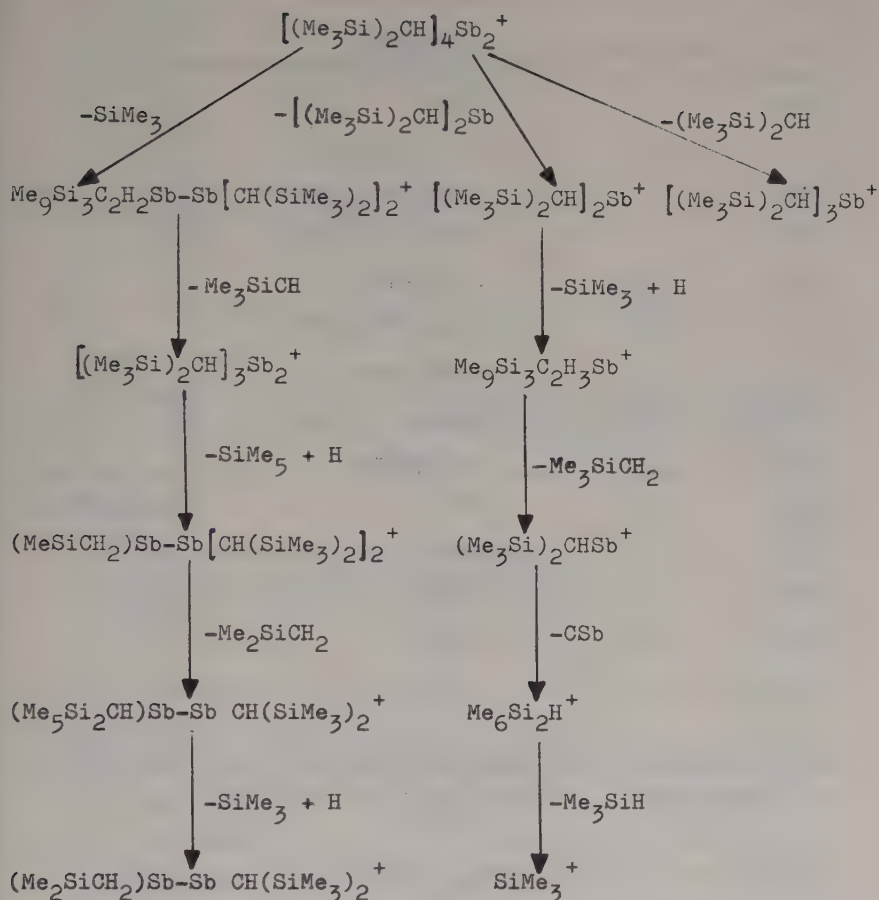


Abb. 20 Fragmentierungsschritte von $\text{[(Me}_3\text{Si)}_2\text{CH]}_4\text{Sb}_2^+$.

m/z	rel. Int. (%)	Zuordnung
805	3	$M^+ - Me$
719	15	$M^+ - (Me_3Si)_2CH$
617	30	$R_3Sb_2 - SiMe_3 - 2Me + H$
598	5	R_3Sb
545	50	$R_2Sb_2 - Me$
473	50	$R_2Sb_2 - SiMe_4 + H$
443	30	$R_2SbCl - Me - H$
439	30	R_2Sb
367	30	$R_2Sb - SiMe_3 + H$
280	15	RSb
207	90	$RCHCl$
147	70	$Si_2Me_6 + H$
73	100	$SiMe_3$

Tab. 5 MS-Daten von $[(Me_3Si)CH]_4Sb_2 = M^+$ bei 25 eV/100°C, (R = $(Me_3Si)_2CH-$), bezogen auf ^{121}Sb und ^{35}Cl .

Nach Abb. 19 ist ein Zerfall prinzipiell möglich durch:

- (a) die Eliminierung des Restes (R),
- (b) die Spaltung der Sb-Sb - Bindung und der damit verbundenen Halbierung des Moleküls und
- (c) die Abspaltung eines RSb-Bruchstückes.

Die Tetraalkyldistibane zeigen sukzessive Abspaltungen der Alkylreste (a) und auch eine symmetrische Spaltung des Moleküls (b). Die Abspaltungswege der Distibane sind in Tab. 6 aufgezeigt.

R	Abspaltungsweg
CH ₃	a, b, c
C ₂ H ₅	a
C ₄ H ₉	a
Me ₃ Si	c (nachgewiesen)

Tab. 6 Abspaltungswege der Distibane ⁶⁷), 106), 110), 111).

Im Falle des Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]distibans (V) könnten alls drei Wege belegt werden (Tab. 6, Abb. 20).

Das IR-Spektrum der Verbindung V zeigt die folgenden Schwingungen:

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
2950 (s)	$\nu_{as}(\text{CH})$
1255 (s)	$\nu_s(\text{CH})$
1100 (s)	$\delta(\text{CH})$
1015 (s)	
800 (w)	$\rho(\text{CH}_3)$
840 (s)	
675 (m)	$\nu(\text{Si-C}_3)$

Tab. 7 IR-Schwingungen von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Sb}_2$.

Das ¹H-NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Sb}_2$ zeigt, daß Tetrakis-[bis(trimethylsilyl)methyl]distiban vereinfachend dem Typ X₂Y₄ zugeordnet werden kann. H. Siebert hat die räumliche Anordnung dieser Verbindungen untersucht.¹¹²⁾ Die Struktur der Tetraorganodistibane (Abb. 21) ist sicher nicht eben.

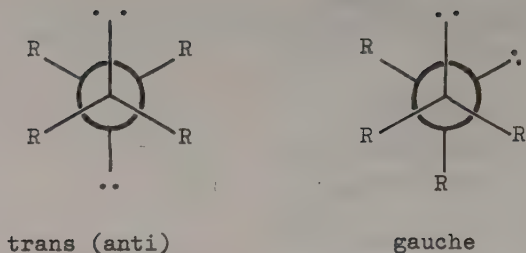


Abb. 21 Nicht ebene räumliche Konformationen der Verbindungen des Typs X_2Y_4 .

Bei $R = \text{Me}$ sind in Lösung rasche Übergänge zwischen den Strukturen möglich, d. h. freie Rotation um die Sb-Sb - Bindung ($^1\text{H-NMR}$ ein Singulettsignal). Bei $\underline{\text{V}}$, einem Distiban mit sperrigen Alkylsubstituenten $R = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ kann die freie Rotation eingeschränkt sein. Dann wären Konformere zu erwarten.

Verschiedene Konformere sind auch im Hinblick auf die Rotation um die Sb-C - Bindungsachse möglich. Aufgrund der Diastereotopie am Antimon ist hier mit einer Nicht-äquivalenz für die (Me_3Si) - Gruppen auch bei freier Rotation um die Sb-C - Bindung zu rechnen (Abb. 22).

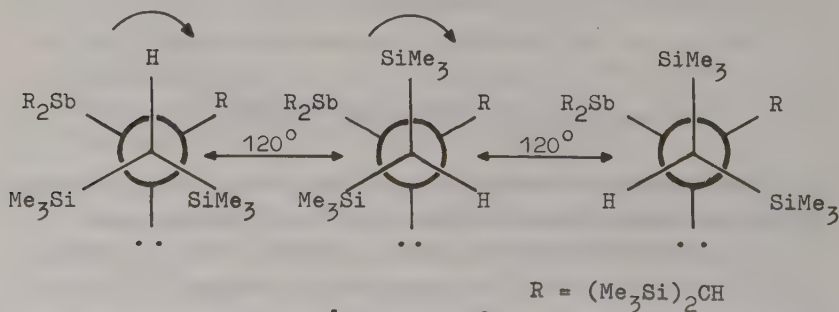
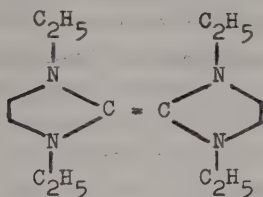


Abb. 22 Rotamere von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Sb}_2$ bei Rotation um die Sb-C - Achse.

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Sb}_2$ findet man zwei Signale bei $\delta = 0,4$ ppm (9 H) und bei $\delta = 0,45$ ppm (9 H) für die Methylprotonen und $\delta = 1,05$ ppm (1 H) für die Methinprotonen. Dies zeigt, daß das Distiban V entweder in Lösung um die Sb-Sb - Bindungsachse frei drehbar ist oder in der trans-Konformation (vgl. Abb. 21) vorliegt. Das Auftreten von zwei Signalen für die Me_3Si - Protonen ist auf die Diastereotopie der Me_3Si - Gruppen zurückzuführen.

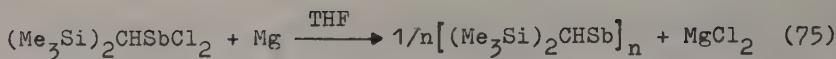
Die Synthese des Distibans V ist vor dem Hintergrund der vergeblichen Versuche von M. F. Lappert et al.⁷⁸⁾ durch Umsetzung des Chlorids III mit dem elektronenreichen Olefin



das antimonzentrierte Radikal $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sb}\cdot$ zu erzeugen, von Interesse. Hinweise auf eine homolytische Spaltung der Sb-Sb - Bindung in V wurden bisher nicht erhalten. Hierzu sind weitführende Untersuchungen erforderlich.

3.5. Monocyclische Organotri- und -tetrastibane: Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_n$ ($n = 3, 4$) (VI, VII)

Die Ringverbindungen Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]-cyclo-tristiban (VI) und Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]-cyclo-tetrastiban (VII) entstehen in einer Gesamtausbeute von 47 % bei der Enthalogenierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$ (I) nach folgender Gleichung.¹⁴⁴⁾



$n = 3, 4$

Nach der Aufarbeitung liegen die Ringe als rotbraune, luftempfindliche Öle vor, die sich gut in n-Pentan, Benzol und CHCl_3 lösen. Die Unterschiede in der Löslichkeit von VI und VII sind ebenso wie ihre thermische Stabilität gering. Dies erschwert die präparative Trennung. Durch Aufnehmen in n-Pentan bei -80°C ist es jedoch möglich, die Komponenten anzureichern. Aufgrund der ^1H -NMR-Spektren von VI und VII zeigt sich, daß der Dreiring sich etwas besser löst als der Vierring. Eine Auftrennung erfolgt bei der Analyse mit Hilfe der Massenspektroskopie. Beim sukzessiven Verdampfen erhält man zunächst das Spektrum der flüchtigeren Komponente VI. Erst bei höheren Ofentemperaturen erscheinen separat die Signale des Vierrings VII. Auffällig sind in beiden Fällen die hohen Intensitäten der Molekül-Ionen und der Fragmente $\text{M}^+-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$. Aufgrund der genauen Übereinstimmung der Isotopenmuster mit berechneten Werten ist so die Zusammensetzung der Ringe gesichert (Tab. 8).

Beweise für die Konstitution und Hinweise auf die Konfiguration liefern die ^1H -NMR-Spektren. Es werden sowohl im Bereich der Methyl- als auch im Bereich der Methinprotonen jeweils drei Singulett-Signale beobachtet. Die beiden bei höherem Feld erscheinenden Signale stehen untereinander im Intensitätsverhältnis 1/2 und erscheinen im besser löslichen Produktanteil verstärkt.

Diese Befunde stimmen mit den Erwartungen überein ⁹⁹⁾, denn aus sterischen Gründen sollte der Dreiring VI als cis-trans Isomeres vorliegen und für die (Me_3Si) - und $>\text{CH}$ -Gruppen je zwei Signale der Intensität 1/2 zeigen. Es werden daher die beiden Hochfeldsignale dem Dreiring VI zugeordnet. Beim Vierring VII ist die all-trans-Anordnung mit äquivalenten Substituenten am wahrscheinlichsten. Dem entsprechen die bei relativ tieferem Feld

auftretenden Singulett-Signale. Die Strukturen von VI und VII könnten möglicherweise wie folgt aussehen (Abb. 22 und Abb. 23).

m/z	rel. Int. (%)	Zuordnung
1120	5	R_4Sb_4
961	95	R_3Sb_4
946	5	R_3Sb_4-Me
840	75	R_3Sb_3
825	10	R_3Sb_3-Me
767	5	$R_3Sb_3-SiMe_3$
719	5	R_3Sb_2
681	50	R_2Sb_3
598	5	R_3Sb
560	7	R_2Sb_2
439	40	R_2Sb
280	90	$(Me_3Si)_2CHSb$ (RSb)
144	98	$Me_3Si-SiMe_3$
73	100	$SiMe_3$

Tab. 8 MS-Daten der Verbindungen $[(Me_3Si)_2CHSb]_3$ und $[(Me_3Si)_2CHSb]_4$ bei 20 eV/120°C ($R = (Me_3Si)_2CH-$), bezogen auf ^{121}Sb .

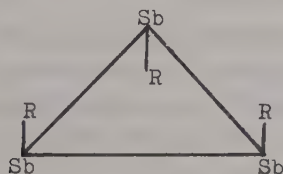


Abb. 23 Mögliche Struktur der Verbindung $[(Me_3Si)_2CHSb]_3$.

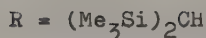
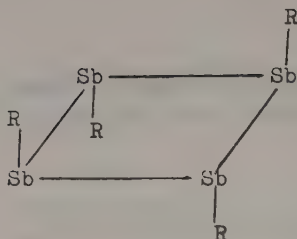
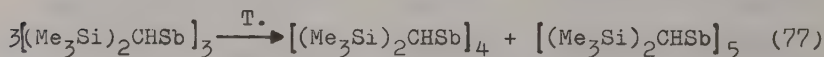
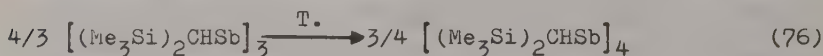


Abb. 24 Mögliche Struktur von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_4$.

Beim Erhitzen von Mischungen der Verbindungen VI und VII in einem NMR-Röhrchen mit D-Toluol als Lösungsmittel wird beobachtet, daß sich die ^1H -NMR-Signale bei diesen Verbindungen so ändern, als ob sich der Dreiring VI bei höheren Temperaturen in den Vierring VII umwandelt. Dies deutet auf ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den Ringen VI und VII oder auf eine irreversible Umwandlung von VI nach VII hin.



Ein ähnliches Gleichgewicht ist bereits bei Cyclophosphanen $(\text{RP})_n$ mit weniger sperrigen Organogruppen R bekannt.¹³⁵⁾

Zum Beispiel wandeln sich $(\text{Pet})_3$ bei Raumtemperatur sehr rasch und $(\text{Pet})_4$ mit einer Halbwertszeit von drei Monaten praktisch quantitativ in $(\text{Pet})_5$ um. Es genügt jedoch bereits eine Temperaturerhöhung auf 130°C , um das Gleichgewicht $4/5(\text{Pet})_5 \rightleftharpoons (\text{Pet})_4$ so wieder zugunsten des Cyclo-tetraphosphans zu verschieben, das ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

Das 360 MHz ^1H -NMR-Spektrum des Dreirings VI bei Raumtemperatur zeigt zwei Singulett-Signale bei $\delta = 0,25$ ppm und 0,2 ppm (1:2) für die Methylprotonen sowie ein breites Singulett-Signal bei $\delta = 1,2$ ppm für die Methinprotonen. Für den Vierring VII ist nur ein Singulett-Signal für die

Methylprotonen bei $\delta = 0,28$ ppm und eines bei $\delta = 0,7$ ppm für das Methinproton zu erkennen.

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
2950 (s)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
1255 (s)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
1015 (s)	$\delta(\text{CH})$
1090 (s)	
795 (m)	$\rho(\text{CH}_3)$
840 (s)	
675 (w)	$\nu(\text{SiC}_3)$
280 (w)	Sb-Sb

Tab. 9 IR-Spektrum von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_3$ und 4 .

Beim Versuch, die Ringe VI und VII zu trennen, werden diese auch im Vakuum erhitzt. Dabei entsteht bei 150°C ein schwarzes Produkt, vermutlich das Kettenpolymer $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_x$ ($x = \infty$).

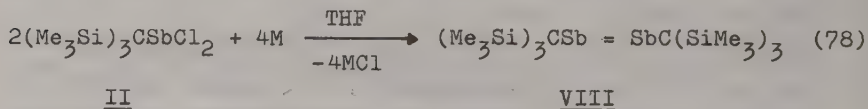
Ferner wurde versucht, die Ringe VI und VII durch Dünnschicht- und Säulenchromatographie zu trennen. Die Versuche mit Al_2O_3 -, Kieselgel und reversed phase (C_8 und C_{18}) - Dünnschichtplatten mit polarem und nicht polarem Lösungsmittel, wie n-Pentan, Toluol, THF, Ethanol und Wasser, waren jedoch ohne Erfolg. Auch bei der Säulenchromatographie wird mit den verschiedensten polaren und nicht polaren Lösungsmitteln, n-Pentan und THF, als Laufmittel und Al_2O_3 - Pulver als stationäre Phase keine Trennung beobachtet. Diese Versuche wurden unter Luftausschluß durchgeführt. Im ^1H -NMR-Spektrum der durchgelaufenen rot-gelben Lösung werden mehrere neue Signale beobachtet. Offensichtlich wurden die Ringe VI und VII dabei zerstört.

Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]cyclo-tristiban VI ist das erste monocyclische Organotristiban, das bisher synthetisiert werden konnte. Seine Synthese in Substanz ist wohl auf die kinetische Stabilisierung durch den sperrigen Substituenten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ zurückzuführen. Es ist zu prüfen, ob entsprechende Dreiringe auch mit anderen sperrigen Resten, wie $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ - oder 2,4,6-t-Bu₃C₆H₂-stabilisiert werden können.

Das Hauptproblem bei der Synthese solcher Verbindungen ist die große Neigung zur Bildung größerer Ringe bzw. zur Polymerisation bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen. Dies wurde auch bei Cyclotriphosphanen beobachtet.¹⁰⁵⁾

3.6. Versuche zur Darstellung von Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]distiben (VIII) und dessen Komplexierung mit Wolframhexacarbonyl zu dem Komplex Pentacarbonyl-Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]distiben}wolfram (IX)/(X)

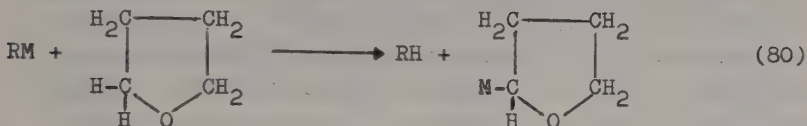
Nach folgender Gleichung wird versucht, das Distiben VIII aus Dichlortris[(trimethylsilyl)methyl]stiban II und Magnesium oder Lithium in THF herzustellen.^{121),124),131)}



M = 1/2 Mg, Li

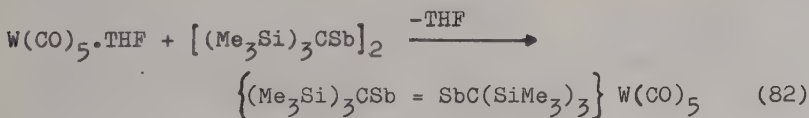
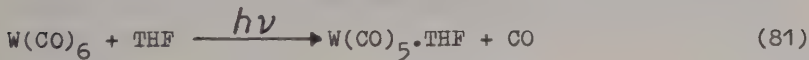
Dabei entsteht ein in Pentan lösliches rotes Öl, das einen großen Anteil an farblosem Tris(trimethylsilyl)methan enthält. Dieses Alkan wird anhand seines großen Singulett-signals im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes identifiziert. Auch im Massenspektrum erscheinen entsprechende Signale. Dies erschwerte die Identifizierung des Produktes VIII mit Hilfe der Massenspektroskopie bzw. der ¹H-NMR-Spektren.

Die Bildung von Tris(trimethylsilyl)methan kann auf dem Wege einer Insertion des Lithium- oder Magnesium-Metalls in die Sb-C - Bindung von II oder VIII und nachfolgender Reaktion des carbanionischen Alkylrestes mit Tetrahydrofuran erklärt werden.



Versuche zur Abtrennung von Tris(trimethylsilyl)methan aus dem Produkt VIII durch Auswaschen mit n-Pentan bei tieferen Temperaturen, Chromatographie und Destillation waren durch die geringe Stabilität von VIII erschwert.

Um die Verbindung VIII zu stabilisieren und als Derivat zu charakterisieren, wird das Rohprodukt, bestehend aus VIII und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$, nach den Vorschriften von Lit.133 mit Wolframhexacarbonyl umgesetzt. Dabei wird ein Reaktionsverlauf nach Gleichung 82 erwartet. $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ soll mit $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ nicht reagieren.



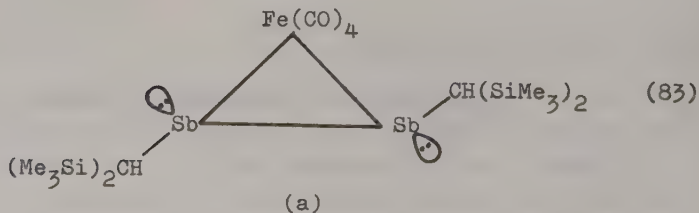
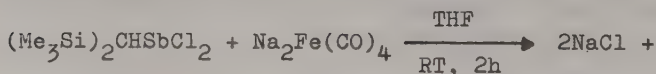
IX

Weder im ^1H -NMR- noch im Massenspektrum von IX wird ein Signal für $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ beobachtet. Das ^1H -NMR-Spektrum

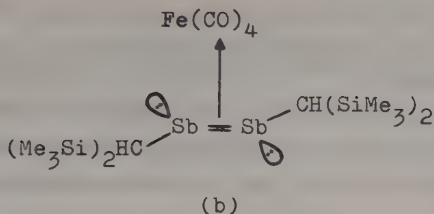
der Verbindung IX zeigt ein kleines Signal für die Methylprotonen bei $\delta = 0,43$ ppm. Im Massenspektrum von IX, bezogen auf ^{121}Sb und ^{182}W , wird ein Signal für das Fragment-Ion $\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{Me}$ bei $m/z = 871$, $30\text{eV}/50^\circ\text{C}$ (rel. Int.: 5 %) sichtbar. Die MS-Analyse ist durch das Auftauchen intensiver Signale für $\text{W}(\text{CO})_6$ erschwert.

Im IR-Spektrum der Verbindung IX erscheinen Absorptionen bei 1945 (s) cm^{-1} und bei 2070 (w) cm^{-1} . Diese sind charakteristisch für eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit. Ähnliche Reaktionen sind in der letzten Zeit bekannt geworden. Liganden vom Typ $\text{RE} = \text{ER}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), in denen die reaktive Doppelbindung durch "Side On"-Koordination geschützt ist ¹³⁰⁾, sind im Gegensatz zu den freien Liganden auch für kleine Reste R stabil. ^{119), 123), 127)} Sie können als Quellen für Verbrückungen mit freier $\text{E} = \text{E}$ -Doppelbindung eingesetzt werden. ¹³⁴⁾

In diesem Zusammenhang ist auch der in jüngster Zeit von A. H. Cowley et al. ¹⁴⁵⁾ erhaltene Dreiring (a) interessant, der aufgrund der pyramidalen Umgebung an den Antimonatomen einem möglichen Distiben-Komplex gegenübergestellt wird. Bei letzterem (b) wäre eine koplanare Anordnung des Sb_2C_2 denkbar.



Nach der Röntgenstruktur dieser Verbindung wird Struktur (b) vorgeschlagen.

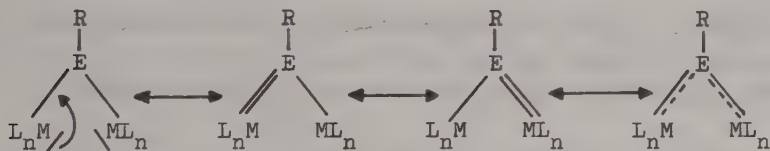


Als alternativer Vorschlag zur Struktur von IX könnten die Befunde von G. Huttner et al. dienen.^{149),150)} Sie fanden heraus, daß die Enthaloxygenierung von $RP(Hal)_2$ ($R = t\text{-Bu, Ph}$; $Hal = \text{Halogen}$) mit Dinatriumdecacarbonyldimetallaten der VI. Nebengruppe zur Synthese von Phosphiniden-Komplexen führt (Gl. 84). Phosphiniden-Komplexe



$Hal = \text{Halogen}$; $M = Mo, Cr, W$; $L = CO$; $R = t\text{-Bu, Ph, Cl}$

und die ähnlichen Arseniden- und Stibiniden-Komplexe enthalten trigonal planar-kordinierte P-, As- oder Sb-Atome. Die Struktur solcher Komplexe bezeichnet man wie folgt (Abb. 24):

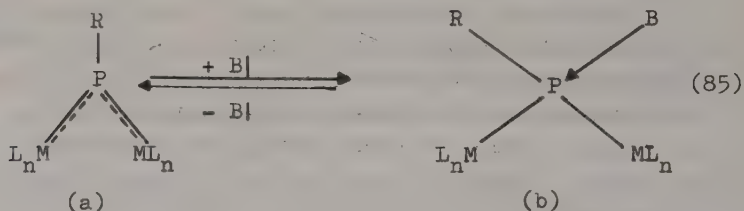


$E = P, As, Sb$; $M = Co, Mo, W$; $L = CO$; $n = 5$; $R = t\text{-Bu, Ph}$

Abb. 25 Struktur von $RE(ML_n)_2$ (a).

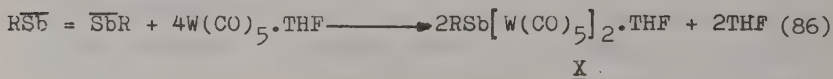
Das Elektronenspektrum zeigt das für Phosphiniden-, Arsi-
biden- und Stibiniden-Komplexe charakteristische Banden-
muster mit der farbgebenden intensiven langwelligen
Absorption bei $\tilde{\nu} = 16200 \text{ cm}^{-1}$.

Die ebenso für solche Komplexe charakteristische kürzer-
wellige Absorption des chromophoren Systems $M...X...M$ fin-
det sich bei $\tilde{\nu} = 26000 \text{ cm}^{-1}$. Mit Lewis-Basen B| wie THF
bildet $RE(ML_n)_2$ Addukte, in denen das Elektronendefizit am
Phosphor nicht mehr durch Metall-Phosphor-Rückbindung, son-
dern durch Wechselwirkung mit der Lewis-Base ausgeglichen
wird.



$R = t\text{-Bu}; L = CO; n = 5; M = Cr$

Nach diesen Ergebnissen von Huttner et al. kann für die
Verbindung IX folgendes vorgeschlagen werden:



$R = (Me_3Si)_3C$

Das Addukt X ist ein Stibinidenkomplex, in dem das Wolfram
3-Zentren- 4π -System von (a) nicht mehr vorhanden ist. Die vor-
geschlagene Struktur von X ist aus Abb. 25 zu ersehen.

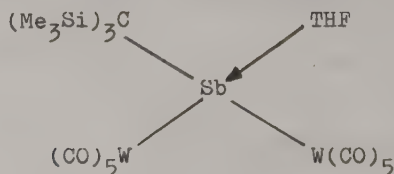


Abb. 26 Struktur von $(Me_3Si)_3CSb[W(CO)_5]_2 \cdot THF$

Die Massen- und die IR-Spektren von X unterstützen diesen Vorschlag.

3.7. Darstellung von Halogenorganomesitylstibanen

3.7.1. Darstellung von Dibromtrimesitylstiban, Mes₃SbBr₂ (XI)

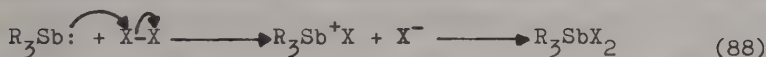
Dibromtrimesitylstiban wird durch zwei Methoden hergestellt, und zwar durch

a) Bromierung von Trimesitylstiban.

Trimesitylstiban wird bei Raumtemperatur mit Brom in Äther umgesetzt. Dabei fällt Dibromtrimesitylstiban direkt in Form weißer Kristalle (Schmelzpunkt = 202°C) an.



Die Synthese von Dibromtrimesitylstiban XI verläuft nach folgender Gleichung:



R = Mesityl

b) Umsetzung von Mesitylmagnesiumbromid mit Antimontribromid (Grignard-Reaktion) ⁴⁰⁾.

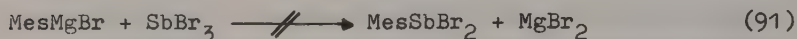
Die Reaktion erfolgt bei tieferen Temperaturen in zwei Schritten nach folgenden Gleichungen:



Im ersten Reaktionsschritt reagiert MesMgBr mit SbBr₃ vollständig zu Mes₃Sb ab und wird dann im zweiten Reaktionsschritt durch Reaktion mit überschüssigem SbBr₃ zu Mes₃SbBr₂ umgesetzt. Dabei entsteht auch Bromdimesitylstiban in geringer Menge als Nebenprodukt, welches sich vom Hauptprodukt, dem Dibromtrimesitylstiban, problemlos trennen läßt. Die Ausbeute ist bei Anwendung der Methode (b)

umgekehrt proportional zur Reaktionstemperatur. Bei tieferen Temperaturen nimmt die Ausbeute zu. Bei -30°C ist die Ausbeute an Dibromtrimesitylstiban sehr gering und bei -70°C wesentlich größer.

Die Ausbeute bei Methode (a) ist sehr gut (bis zu 90 % d.Th.) und das Produkt läßt sich wesentlich einfacher und schneller als bei Methode (b) kristallisieren. Aus diesem Grund erweist sich die Methode (a) als vorteilhafter im Vergleich zu Methode (b). Die erwartete Partiellarylierung zu MesSbBr_2 wird durch die Methode (b) nicht beobachtet.



Damit entsprechen die Befunde der Umsetzung von MesMgCl und SbBr_3 den im System $i\text{-PrMgCl/SbCl}_3$ enthaltenen Ergebnissen.⁴⁰⁾

Das ^1H -NMR-Spektrum von Dibromtrimesitylstiban in CDCl_3 mit CH_2Cl_2 als Standard liefert drei Signale, die für substituierte Mesitylverbindungen typisch sind. Ein Signal bei $\delta = 2,31$ ppm (9 H) läßt sich den Protonen der $p\text{-CH}_3$ -Gruppe zuordnen. Es besitzt nahezu dieselbe chemische Verschiebung wie die Methylprotonen von Mes_3Sb . Das zweite Signal bei $\delta = 2,69$ ppm (18 H) erscheint bei deutlich tieferem Feld. Es läßt sich der $o\text{-CH}_3$ -Gruppen ordnen, die bedingt durch den Einfluß der Halogenatome entschirmt werden und somit einer Tieffeldverschiebung unterworfen sind. Das dritte Signal bei $\delta = 6,91$ ppm wird den Ringprotonen zugeordnet.

Im Massenspektrum - bezogen auf ^{121}Sb und ^{79}Br - wird kein Molekül-Ion beobachtet, wohl aber ein Signal für das Fragment-Ion $\text{Mes}_3\text{SbBr}^+$ bei $m/z = 557$. Weitere Fragmente sind aus Tab. 10 und Abb. 26 zu ersehen.

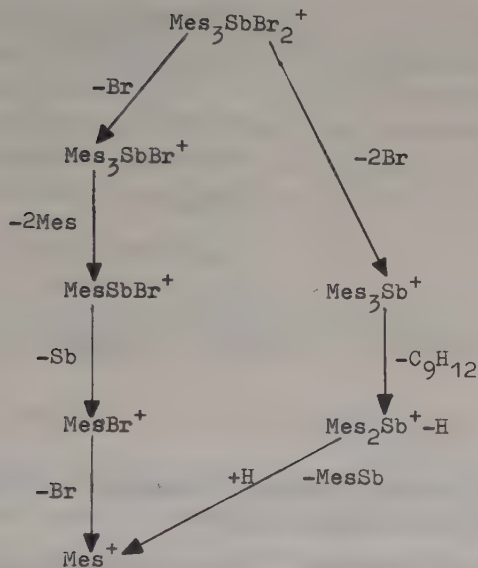


Abb. 27 Fragmentierungsschema für den Zerfall von $\text{Mes}_3\text{SbBr}_2^+$.

m/z	rel. Int. (%)	Zuordnung
557	17	$\text{M}^+ - \text{Br}$
478	17	Mes_3Sb^+
358	15	$\text{Mes}_2\text{Sb}^+ - \text{H}$
319	15	MesSbBr^+
198	100	MesBr^+
119	55	Mesityl^+

Tab. 10 Massenspektrum von Dibromtrimesitylstiban, (Elektronenenergie: 30 eV; Ofentemperatur: 80°C).

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
230 (s)	$\nu(\text{Sb}-\text{Br}_2)$
340 (m)	$\nu(\text{Sb}-\text{C})$
540 (s)	$\nu(\text{MesSb})$
720 (s)	$\nu(\text{MesSb})$
845 (s)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$

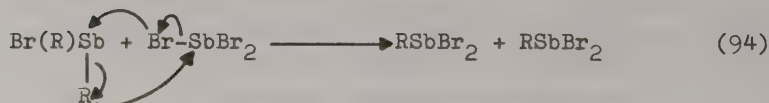
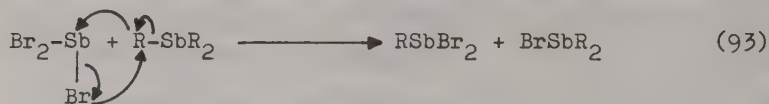
Tab. 11 IR-Spektrum von $\text{Mes}_3\text{SbBr}_2$ (Nujol-Verreibung).

3.7.2. Darstellung von Dibrommesitylstiban (XII) durch Austauschreaktion an Mes_3Sb

Nach der von D. B. Sowerby ⁴⁵⁾ für Halogenarylstibane beschriebenen Methode wird Dibrommesitylstiban durch Austauschreaktion von Trimesitylstiban und Antimontribromid (Molverhältnis 1:2) ohne Lösungsmittel bei 60°C nach ca. zwölf Stunden hergestellt.



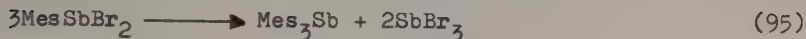
Die Darstellung des Dibrommesitylstibans verläuft vermutlich nach folgenden Reaktionsgleichungen:



R = Mesityl

Produktverluste treten hier vor allem durch Bildung von Bromdimesitylstiban auf, welches durch Destillation

nicht vom Produkt getrennt werden kann. Bei Destillationsversuchen wurde ein Zerfall des Hauptproduktes MesSbBr_2 beobachtet. Danach läßt sich Mes_3Sb ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen. Aus dem Destillationskolben sublimieren die weißen Nadeln von SbBr_3 . Diese Befunde zeigen eine Austauschreaktion nach Gleichung 95 an.



Außerdem reagiert auch MesSbBr_2 beim Erhitzen mit Mes_2SbBr zu Mes_3Sb und SbBr_3 (Gl. 96).



Die Bildung von Mes_2SbBr als Nebenprodukt kann durch einen Überschuß an SbBr_3 reduziert werden.

Dibrommesitylstiban wird durch Umkristallisation aus einem Gemisch von n-Pentan/ CCl_4 (1:1) in Form weißer Kristalle erhalten, die luft- und feuchtigkeitsempfindliche Eigenschaften aufweisen (Schmelzpunkt = 208°C - 210°C). Eine Darstellung von XII durch Umsetzung von MesMgBr mit SbBr_3 im Molverhältnis 1:1 ist - wie oben (3.7.1.) erwähnt - weder bei Raumtemperatur, noch bei tieferen Temperaturen möglich.

Im ^1H -NMR-Spektrum von Dibrommesitylstiban in CDCl_3 mit CH_2Cl_2 als internen Standard findet man, wie auch bei den bisher beschriebenen Halogenmesitylstibanen, für die ortho- und para-ständigen Methylgruppen sowie für die Ring-Protonen drei Singulett-Signale. Die Signale liegen bei $\delta = 2,37$ ppm (3 H, p- CH_3), $\delta = 2,8$ ppm (6 H, o- CH_3) und $\delta = 7,05$ ppm (2 H, Ring-Protonen).

Im Fall von MesSbBr_2 wird für die ortho-ständigen CH_3 -Gruppen eine stärkere Tieffeldverschiebung beobachtet als im Fall von Mes_2SbBr und $\text{Mes}_3\text{SbBr}_2$. Dies zeigt eine relativ stärker entschirmende Wirkung einer SbBr_2 -Gruppe, verglichen mit einer MesSbBr - bzw. $\text{Mes}_2\text{SbBr}_2$ -Gruppe, an.

Im Massenspektrum von Dibrommesitylstiban wird der Molpeak bei $m/z = 398$ registriert und die Fragmente MesSbBr^+ und MesBr^+ sind ebenso dem Produkt zuzuordnen (Tab. 12, Abb. 27).

m/z	rel. Int. (%)	Zuordnung
398	36	M^+
319	15	MesSbBr^+
198	37	MesBr^+
120	100	Mesitylen^+

Tab. 12 Massenspektrum von MesSbBr_2 , bezogen auf ^{121}Sb und ^{79}Br , bei 30 eV/50°C.

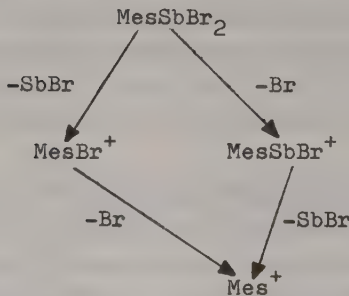


Abb. 28 Fragmentierungsschema für den Zerfall von MesSbBr_2 .

Das IR-Spektrum von MesSbBr_2 wird aus Tab. 13 ersichtlich.

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
230 (s)	$\nu(\text{SbBr}_2)$
340 (s)	$\nu(\text{Sb-C})$
535 (m)	$\nu(\text{MesSb})$
720 (s)	$\nu(\text{MesSb})$
845 (s)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$

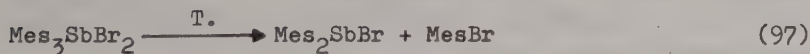
Tab. 13 IR-Spektrum von MesSbBr₂ (Nujol-Verreibung).

3.7.3. Darstellung von Bromdimesitylstiban, Mes₂SbBr (XIII)

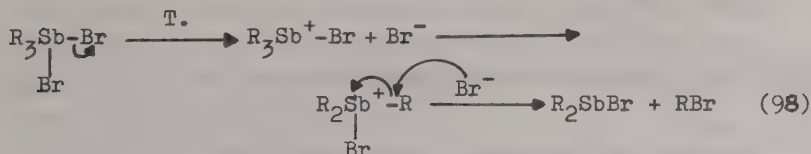
Für die Darstellung von Bromdimesitylstiban wurden die drei folgenden Methoden erarbeitet, die hier quantitativ verglichen werden sollen und unter 3.7.3.1. - 3.7.3.3. beschrieben werden.

3.7.3.1. Darstellung von Mes₂SbBr durch die thermische Zersetzung von Mes₃SbBr₂.⁵⁹⁾

Bei der thermischen Zersetzung von Dibromtrimesitylstiban mit einer Temperatur von 180°C - 200°C entsteht Bromdimesitylstiban und Mesitylbromid nach folgender Reaktionsgleichung.

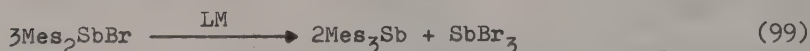


Die Synthese von Bromdimesitylstiban verläuft vermutlich wie in Gl.98 beschrieben.



R = Mesityl

Die Zersetzung wird in einer Kugelrohrdestille durchgeführt. Dabei wird zuerst MesBr als farblose Flüssigkeit, danach Mes₂SbBr als viskoses gelbes Öl (später fest und kristallin bei ca. 200°C/0,05 Torr) abdestilliert. Das Produkt erweist sich als luftstabil. Im Lösungsmittel zerfällt es langsam zu Trimesitylstiban und Antimontribromid nach folgender Gleichung:



LM = Lösungsmittel wie CHCl₃

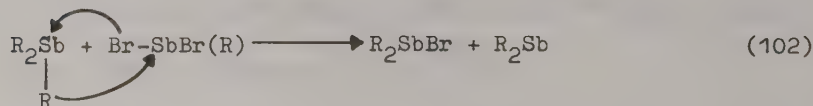
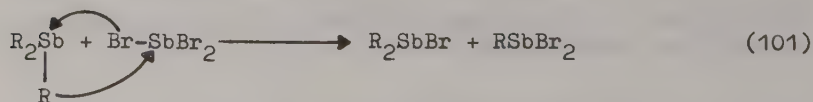
Der Umsatz bei der Zersetzung von Bromtrimesitylstiban kann anhand der Ausbeute an Mesitylbromid bestimmt werden. Danach verläuft die Umsetzung in einer Ausbeute von ca. 85 % d.Th. Als Nebenprodukt wird im ¹H-NMR-Spektrum noch MesSbBr₂ beobachtet, welches durch Kristallisation aus einem Gemisch von n-Pentan und CCl₄ (1:1) von Mes₂SbBr getrennt wird. Der Schmelzpunkt von XIII beträgt 83⁶C - 85°C.

3.7.3.2. Darstellung von Bromdimesitylstiban (XIII) durch Austauschreaktion.⁴⁵⁾

Trimesitylstiban und Antimontribromid werden im Molverhältnis 2:1 ohne Lösungsmittel miteinander bei 100°C umgesetzt. Dabei entsteht nach Gleichung (100) Mes₂SbBr.



Bromdimesitylstiban wird wie folgt dargestellt (Gl. 101,102):



R = Mesityl

Wie beim vorigen Versuch läßt sich das Produkt durch Umkristallisieren aus Pentan/ CCl_4 (1:1) bei einer Temperatur von -15°C vom Nebenprodukt Dibrommesitylstiban trennen.

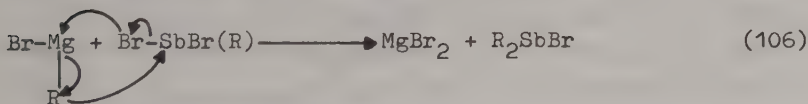
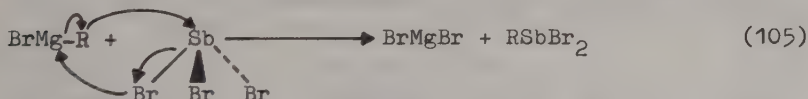
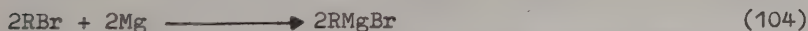
Die Bildung des Nebenproduktes Dibrommesitylstiban resultiert aus einem leichten Überschuß an Antimontribromid, der zur Vermeidung von Rückständen an Trimesitylstiban das sich nur schlecht vom Produkt trennen läßt, hinzugegeben wird.

3.7.3.3. Darstellung von Bromdimesitylstiban (XIII) durch Grignard-Reaktion.

Bromdimesitylstiban wird entsprechend der bereits bekannten Grignard-Vorschrift nach folgender Gleichung hergestellt:



Die Synthese von Bromdimesitylstiban verläuft nach den Gleichungen (104), (105) und (106).



R = Mesityl

Der Versuch wird bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Nebenprodukt entsteht Trimesitylstiban, welches sehr mühsam und nur nach mehrfacher Kristallisierung vom Produkt XIII getrennt werden kann.

Von den drei oben beschriebenen Methoden zur Synthese von Bromdimesitylstiban ist die Methode der Darstellung

von Mes_2SbBr durch thermische Zersetzung von $\text{Mes}_3\text{SbBr}_2$ (siehe 3.7.3.1.) am vorteilhaftesten. Die Gründe dafür liegen erstens in der hohen Ausbeute (bis auf 90 % d.Th.) und zweitens in dem niedrigen Anteil am Nebenprodukt. Bei rechtzeitigem Abbruch der Zersetzung kann die Bildung des Nebenproduktes MesSbBr_2 vermieden und bis auf 5 % reduziert werden. Die Ausbeute an Mes_2SbBr ist bei der Austauschreaktion beschriebenen Methode ebenso groß wie bei der unter 3.7.3.1. beschriebenen Methode. Bei der Darstellung von Mes_2SbBr durch Grignard-Reaktion (3.7.3.3.) fällt das entstehende Nebenprodukt Mes_3Sb in großen Mengen (bis zu 40 %) an. Es ist schwer abzutrennen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Mes_2SbBr in CDCl_3 mit CH_2Cl_2 als internem Standard zeigt ebenso wie die Spektren von MesSbBr_2 und $\text{Mes}_3\text{SbBr}_2$ drei Singulett-Signale. Diese erscheinen bei $\delta = 2,25$ ppm (p- CH_3 , 6 H), $\delta = 2,40$ ppm (o- CH_3 , 12 H) und $\delta = 6,85$ ppm (Ringprotonen, 4 H).

Das Massenspektrum der Verbindung XIII wird aus Tab. 14 ersichtlich.

m/z	rel. Int. (%)	Zuordnung
438	16	M^+
319	100	MesSbBr^+
198	5	MesBr^+
120	55	Mesitylen $^+$

Tab. 14 Massenspektrum von Mes_2SbBr bei 30 eV/100°C, bezogen auf ^{121}Sb und ^{79}Br .

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
235 (s)	$\nu(\text{Sb-Br})$
340 (m)	$\nu(\text{Sb-C})$
540 (s)	$\nu(\text{Mes-Sb})$
720 (s)	$\nu(\text{MesSb})$
845 (s)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$

Tab. 15 IR-Spektrum von Mes₂SbBr (Nujol-Verreibung).

3.7.4. Darstellung von Dichlortrimesitylstiban, Mes₃SbCl₂(XIV)

Die Darstellung von Dichlortrimesitylstiban erfolgt nach dem bereits unter 3.7.1. beschriebenen Reaktionsprinzip, und zwar nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Die Ausbeute bei der Synthese beläuft sich auf 52 %. Produktverluste sind mit der Entstehung von Trimesitylstiban und Chlordimesitylstiban zu erklären, die sich durch Umkristallisierung mit n-Pentan/CCl₄ (1:1) von XIV trennen lassen.

Das ¹H-NMR-Spektrum von Dichlortrimesitylstiban in CDCl₃ mit CH₂Cl₂ zeigt folgende Signale:

δ = 2,31 ppm S (9 H) für die p-Methylprotonen

δ = 2,68 ppm S (18 H) für die o-Methylprotonen

δ = 7,01 ppm S (6 H) für die Ringprotonen

S = Singulett-Signal

m/z	rel.Int. (%)	Zuordnung
513	6	M ⁺ -Cl
478	31	Mes ₃ Sb ⁺
358	49	Mes ₂ Sb ⁺ -H
274	85	MesSbCl ⁺ -H
154	50	MesCl ⁺
119	100	Mesityl ⁺

Tab. 16 Massenspektrum von Mes₃SbCl₂ bei 30 eV/200°C, bezogen auf ¹²¹Sb, ³⁵Cl.

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
340 (s)	ν(SbCl ₂)
540 (w)	ν MesSb
720 (s)	ν MesSb
845 (s)	δ _{as} (CH ₃)

Tab. 17 IR-Spektrum von Mes₃SbCl₂ (Nujol-Verreibung).

Eine Untersuchung des Schmelzpunktes dieser Verbindung ergab die Zersetzung bei Temperaturen oberhalb 250°C.

3.7.5. Darstellung von Dichlormesitylstiban, MesSbCl₂ (XV)

Wie im Fall der analogen Synthese von MesSbBr₂ werden Trimesitylstiban und Antimontrichlorid im Verhältnis 1:2 unter Argon ohne Zugabe von Lösungsmittel bei 80°C zur Reaktion gebracht (Gl. 109).



Dabei fällt Dichlormesitylstiban in bis zu 90 %iger Ausbeute in Form weißer Kristalle zusammen mit Mes_2SbCl an. Die weißen Kristalle erweisen sich als stark feuchtigkeitsempfindlich. Eine vollständige Trennung des Dichlormesitylstibans von dem Nebenprodukt Mes_2SbCl war nicht möglich. Aus diesem Grund konnte ein eindeutiger Schmelzpunkt für das Produkt XV nicht gemessen werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von MesSbCl_2 in CDCl_3 mit CH_2Cl_2 als interner Standard zeigt folgende Signale:

$\delta = 2,32 \text{ ppm}$ S (3 H) für die p- CH_3 - Gruppen

$\delta = 2,75 \text{ ppm}$ S (6 H) für die o- CH_3 - Gruppen

$\delta = 6,99 \text{ ppm}$ S (2 H) für die Ringprotonen

S = Singulett-Signal

Die Massen- und IR-Spektren der Verbindung XV sind in Tab. 18 und 19 aufgeführt.

m/z	rel. Int. (%)	Zuordnung
310	100	M^+
274	55	MesSb^+
153	78	$\text{MesCl}^+ - \text{H}$
119	90	Mesityl^+

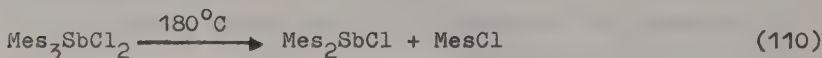
Tab. 18 Massenspektrum von MesSbCl_2 bei 25 eV/35°C, bezogen auf ^{121}Sb und ^{35}Cl .

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
340 (s)	$\nu(\text{SbCl}_2)$
540 (w)	$\nu(\text{MesSb})$
720 (s)	$\nu(\text{MesSb})$
845 (m)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$

Tab. 19 IR-Spektrum von MesSbCl_2 (Nujol-Verreibung).

3.7.6. Darstellung von Chlordimesitylstiban, Mes_2SbCl (XVI)

Die Darstellung von Chlordimesitylstiban wird durch Umsetzung von Dichlortrimesitylantimon nach Gleichung (110) durchgeführt.



Dabei entsteht Chlordimesitylstiban als hellgelbes, relativ luftstabiles Öl, das bei $180^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$ in einer Kugelrohrdestillationsapparatur destilliert wird. Die Ausbeuten belaufen sich dabei auf bis zu 90 % d.Th.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Chlordimesitylstiban in CDCl_3 mit CH_2Cl_2 als interner Standard weist folgende Signale auf:

- $\delta = 2,32 \text{ ppm}$ S (6 H) für die p- CH_3 - Gruppen
- $\delta = 2,42 \text{ ppm}$ S (12 H) für die o- CH_3 - Gruppen
- $\delta = 6,86 \text{ ppm}$ S (4 H) für die Ringprotonen

S = Singulett-Signal

Das Massenspektrum von Mes_2SbCl bei 25 eV/ 50°C , bezogen auf ^{121}Sb und ^{35}Cl wird in Tab. 20 dargestellt.

m/z	rel. Int. (%)	Zuordnung
394	20	M ⁺
358	20	Mes ₂ Sb ⁺ -H
274	100	MesSbCl ⁺ -H
153	20	MesCl ⁺ -H
120	70	Mesitylen ⁺

Tab. 20 Massenspektrum von Mes₂SbCl bei 25 eV/50°C, bezogen auf ¹²¹Sb und ³⁵Cl.

Das IR-Spektrum von Mes₂SbCl zeigt folgende Absorptionen (Tab. 21).

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
340 (m)	ν(SbCl)
540 (m)	ν(MesSb)
720 (s)	ν(MesSb)
845 (s)	δ _{as} (CH ₃)

Tab. 21 IR-Spektrum von Mes₂SbCl (Nujol-Verreibung).

3.7.7. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Halogenmesitylstibane

Die Charakterisierung der Substanzen Trimesitylstiban (Mes₃Sb), Dihalogentrimesitylstiban (Mes₃SbX₂), Dihalogenmesitylstiban (MesSbX₂) und Halogendimesitylstiban (Mes₂SbX) erfolgt bestens durch ¹H-NMR-Spektroskopie.

Bei der ¹H-NMR-Spektroskopie von Halogenmesitylstibanen, Dihalogentrimesitylstibanen und Trimesitylstiban ist vor allem die Signallage aufschlußreich.

Alle Halogenmesitylstibane und Dihalogentrimesitylstibane zeigen im ^1H -NMR-Spektrum bei 60 MHz drei Singulett-Signale, wohingegen Trimesitylstiban als Referenzsubstanz lediglich zwei Signale aufweist. Der Singulett-Signal-Nachweis ist für die Methylgruppen bei 360 MHz möglich.

Die Anzahl der an Antimon-gebundenen Halogenatome beeinflusst die chemische Verschiebung der CH_3 - Gruppen in Ortho-Stellung besonders stark. Die Ursache für diese Verschiebung ist die durch Halogenatome resultierende Entschirmung, die zu einer Tieffeldverschiebung der Singulett-Signale führt. Dabei weisen Brom- und Chlormesitylstibane fast die gleichen Werte für die chemische Verschiebung auf.

3.7.8. Raumerfüllung der Halogenmesitylstibane

Die nicht bindenden Radian zwischen den Atomen eines Moleküls definiert man als "van-der-Waals-Radian".

Die sind ziemlich konstant, obwohl sie größere Abweichungen aufweisen als die Bindungsradian. Man erhält sie, indem man die Mittelwerte der Kernabstände zwischen Atomen in benachbarten Molekülen durch 2 dividiert.

In Abb. 28 und 29 sind mit Hilfe von van-der-Waals-Radian die Raumerfüllungen von MesSbBr_2 und Mes_2SbBr aufgeführt.¹⁵³⁾

Bei dem Mesitylrest ist der van-der-Waals-Radius nur für eine Methylgruppe pro Mesityl abgebildet.

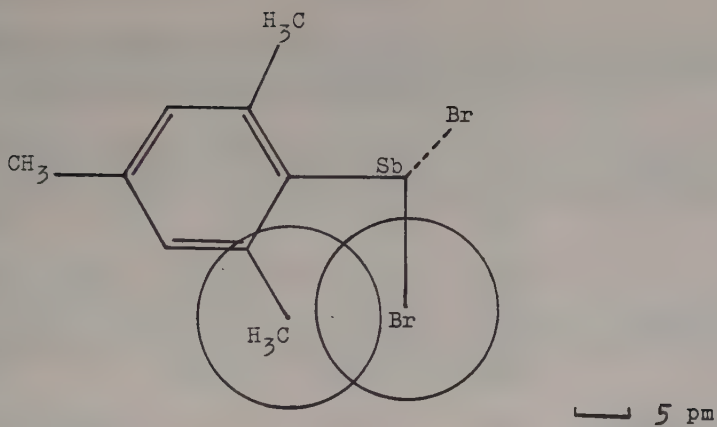


Abb. 29 Raumerfüllung von MesSbBr_2 .

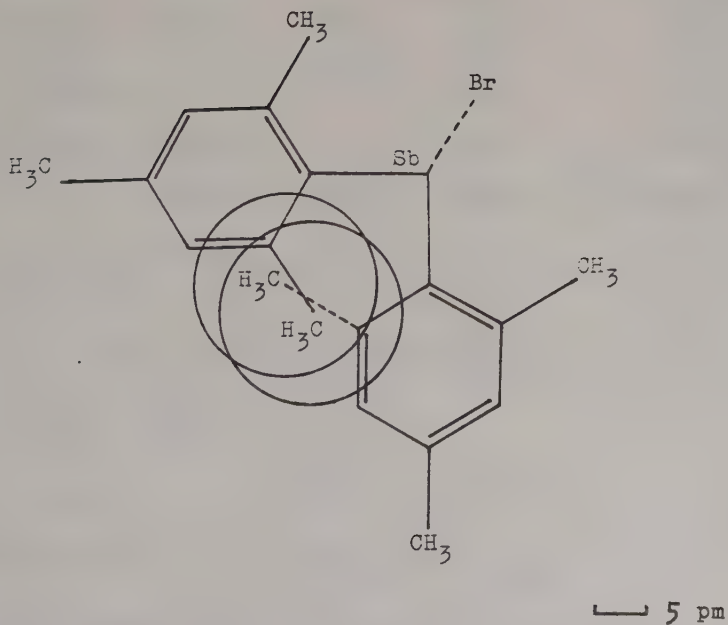


Abb. 30 Raumerfüllung von Mes_2SbBr .

3.7.9. Vergleich der Fragmentierungen von Halogenmesityl-, -phenyl- und -alkylstibanen im Massenspektrum

Die MS-Daten von Dihalogentrimesitylstibanen und Dihalogentriisopropylstibanen sind der Tab. 22 zu entnehmen.

Verbindung	Mes ₃ SbCl ₂	Mes ₃ SbBr ₂	i-Pr ₃ SbCl ₂	i-Pr ₃ SbBr ₂
Elektronen- energie	30 eV	30 eV	30 eV	20 eV
Ofen- temperatur	200°C	80°C	25°C	40°C
Fragment- ione	m/z	m/z	m/z	m/z
R ₂ SbX ₂ ⁺			285(30)	331(100)
R ₃ SbX ⁺	513(6)	557(17)	277(68)	367(70)
R ₃ Sb ⁺	478(13)	478(17)	250(22)	250(29)
R ₂ Sb ⁺			207(14)	207(9)
R ₂ Sb-H ⁺	358(49)	358(15)	206(8)	
RSbX ⁺		319(15)	201(8)	
RSbX-H ⁺	274(85)			
RX ⁺	154(50)	198(100)		
RSb ⁺			164(16)	164(4)
R ⁺	119(100)	119(100)		

Tab. 22 MS-Daten von Mes₃SbX₂ (X = Cl, Br) und i-Pr₃SbX₂ (X = Cl, Br) ⁴⁰).

m/z Werte sind auf ¹²¹Sb, ³⁵Cl, ⁷⁹Br bezogen; relative Intensitäten sind in Klammern aufgeführt.

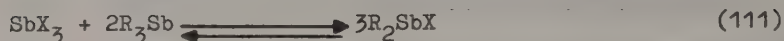
Verbind.	PhSbBr ₂	Ph ₂ SbBr	Mes ₂ SbBr	Mes ₂ SbCl	MesSbBr ₂	MesSbCl ₂
Elektr.-Energie	30 eV	30 eV	30 eV	25 eV	30 eV	25 eV
Ofentemperatur	50°C	50°C	100°C	50°C	50°C	35°C
Frag-mentione	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z
R ₂ SbX ⁺		354(15)	438(16)	394(20)		
RSbX ₂ ⁺	356(70)				398(36)	310(100)
RSbX ⁺	277(100)	277(100)	319(100)		319(15)	
RSbX-H ⁺				274(100)		274(55)
RX ⁺			198(5)		198(37)	
RX-H ⁺				153(20)		155(78)
SbX ⁺	200(5)					
R-R ⁺	145(10)					
R/RH ⁺	77(50)	77(50)	120(55)	120(70)	120(100)	120(90)

Tab. 23 MS-Daten von Mes_nSbX_{3-n} (n = 1,2; X = Cl,Br), PhSbBr₂ und Ph₂SbBr⁴¹⁾.

m/z Werte sind auf ¹²¹Sb, ³⁵Cl, ⁷⁹Br bezogen; relative Intensitäten sind in Klammern aufgeführt.

Ph = C₆H₅-; Mes = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂-

3.7.10. Überlegung zur Komproportionierungsreaktion



R = Mesityl, X = Cl, Br

Die Reaktionen (111) - (113) werden ohne jegliche Lösungsmittel durchgeführt. Dabei ist strenger Luftausschluß notwendig, denn die Luftfeuchtigkeit hydrolysiert Antimontrihalogenid und verschiebt dadurch das Gleichgewicht von rechts nach links. Ein geringer Überschuß an SbX_3 erhöht die Ausbeute von RSbX_2 bei dem Prozeß nach Gleichung 113.

Die Reaktionen (111) - (113) finden bereits bei einer Temperatur von 60°C statt, wenn X = Br ist. Bei X = Cl liegt der Schmelzpunkt bei den Austauschreaktionen etwas höher (80°C - 100°C). Bei höheren Temperaturen (ca. 180°C - 200°C) verschiebensich die Gleichgewichte von rechts nach links.

Nach ca. 1/2 h beobachtet man eine rasche Bildung von Dihalogenmesitylstibanen und Halogendimesitylstibanen bis auf 50 % d.Th. Zur Vervollständigung der Produktbildung ist ein achtzehnstündiges Rühren notwendig. In Tab. 24 und Abb. 30 ist das Verhältnis von Edukt- und Produktmengen in Abhängigkeit von der Zeit für die Reaktion (112) (X = Br) dargestellt. Dabei wird das Gleichgewicht nach ca. 5 h erreicht.

Produkt (Mol %)/Zeit (h)	0	0,5	2	3,5	5	10	24/48/72
R_3Sb	100	32	26	27	26,5	26	25,5
R_2SbBr	0	18	18	16	16	16	16
RSbBr_2	0	50	56	57	57,5	58	58,5

Tab. 24 Bildung von MesSbBr_2 durch Umsetzung von Mes_3Sb und SbBr_3 (1:2) bei 60°C . (R = Mesityl)

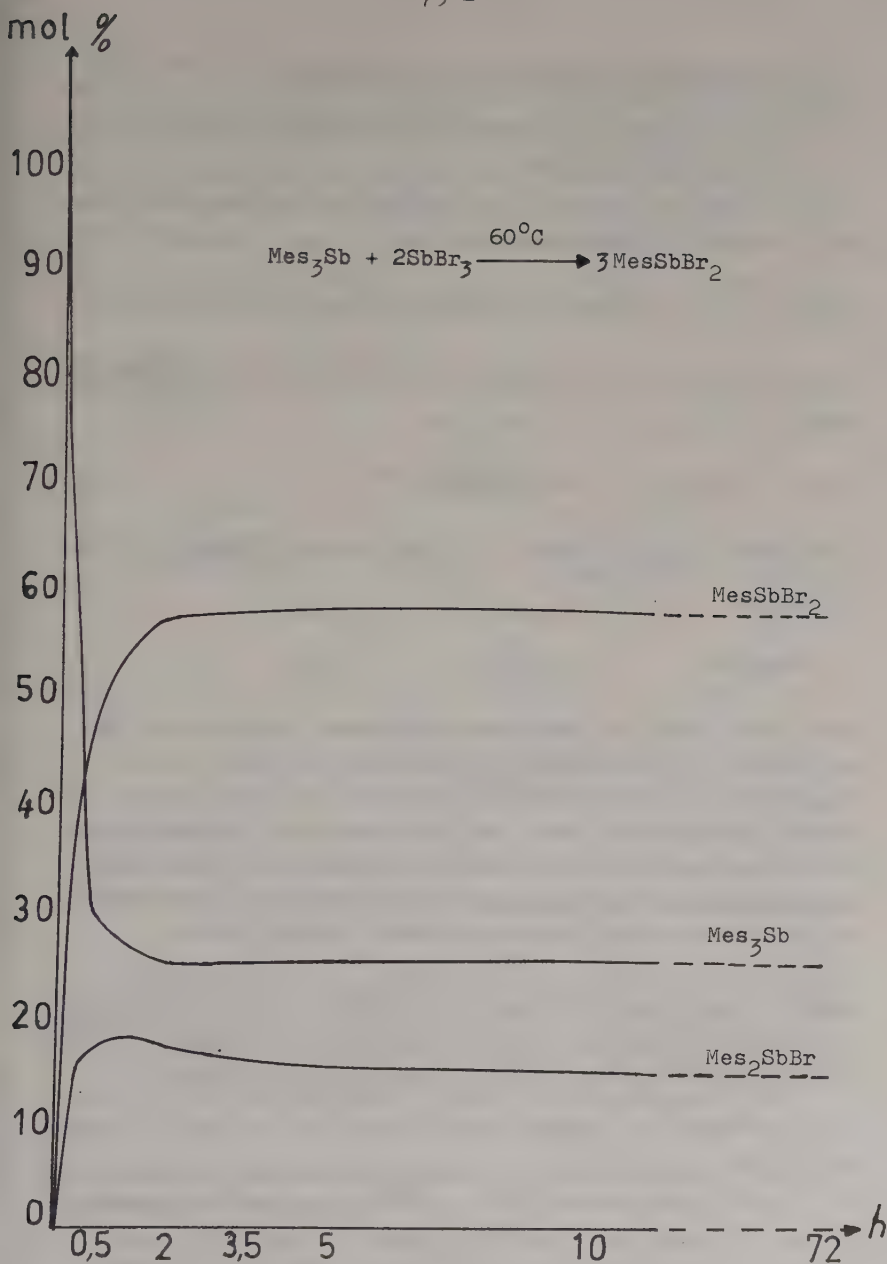


Abb. 31 Bildung von MesSbBr₂ durch Umsetzung von Mes₃Sb und SbBr₃ (1 : 2) bei 60°C.

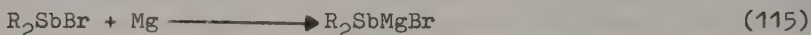
3.8. Darstellung von Mesityl(silyl)stibanen

3.8.1. Darstellung von Dimesityl(trimethylsilyl)stiban, $\text{Mes}_2\text{SbSiMe}_3$ (XVII)

Die Synthese von Dimesityl(trimethylsilyl)stiban erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Bildung von Dimesityl(trimethylsilyl)stiban verläuft vermutlich nach Gl. 115 und 116.



R = Mesityl

Durch Zutropfen von Bromdimesitylstiban, hergestellt nach der unter 3.7.3.3. beschriebenen Methode, erhält man $\text{Mes}_2\text{SbSiMe}_3$, das nur durch Auswaschen mit n-Pentan getrennt werden kann. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhält man Dimesityl(trimethylsilyl)stiban als gelbes, luftempfindliches Öl, das sich bei 0,02 Torr nicht unzersetzt destillieren läßt.

Die Ausbeute beträgt über 60 % d.Th. Die entstehenden Nebenprodukte waren Tetramesityldistiban (10 %), welches sich durch Auswaschen mit n-Pentan vom Hauptprodukt (XVII) trennen läßt, und das Oxidationsprodukt $\text{Mes}_2\text{SbOSiMe}_3$.

Die Synthese von Tetramesityldistiban wird unter 3.9. beschrieben.

Im ^1H -NMR-Spektrum von XVII in CDCl_3 sind drei Singulett-Signale zu erkennen, und zwar eines für die Methylprotonen der CH_3 -Gruppen am Siliciumatom bei $\delta = 0,40$ ppm (9 H), eines für die Protonen der Methylgruppen, die am

Phenylring gebunden sind bei $\delta = 2,0$ ppm (18 H) für p- und o-CH₃ - Gruppen und schließlich ein drittes Singulett-Signal für die Ringprotonen bei $\delta = 6,85$ ppm (4 H).

Im Massenspektrum von Mes₂SbSiMe₃ (30 eV/50°C) erscheint für das Molekül-Ion ein Signal bei m/z = 432 (40 % rel. Int). Fragment-Ionen treten auf bei m/z = 313 (5 %) (M⁺-Mes), m/z = 240 (60 %) (MesSb⁺), m/z = 177 (100 %) (MesSiMe₂⁺), m/z = 119 (40 %) (Mes⁺), m/z = 73 (90 %) (Me₃Si⁺).

Das Fragmentierungsschema für Me₃SiSbMes₂ ist in Abb. 31 wiedergegeben.

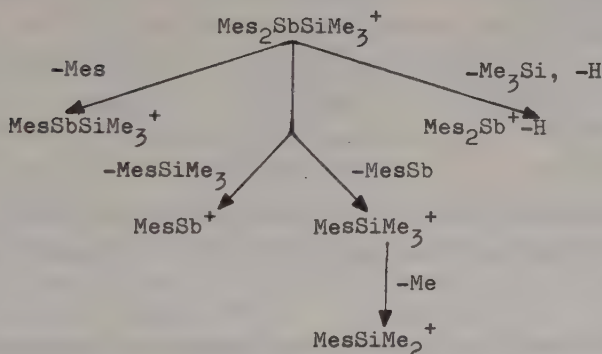


Abb. 32 Fragmentierung von Me₃SiSbMes₂ im Massenspektrum.

Auffällig ist die Eliminierung von MesSiMe₃, die das Mesitylstiban-Fragment MesSb⁺ liefert. Die sukzessive Abspaltung von Me₃Si und Mes ist demgegenüber untergeordnet. Dies zeigt sich an der geringen Intensität des Signals für Mes₂Sb⁺.

Ein ähnliches Fragmentierungsverhalten zeigen auch Phenyl-(trimethylsilyl)stibane⁹⁰).

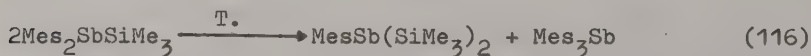
Das IR-Spektrum von Dimesityl(trimethylsilyl)stiban zeigt das Signal der Sb-Si - Valenzschwingung bei 320 cm^{-1} . Die Signale der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ - Valenzschwingungen sind bei 670 cm^{-1} und bei 735 cm^{-1} zu erkennen. Weitere Absorptionen sind in Tab. 25 aufgeführt.

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
320 (w)	$\nu_{\text{as}}(\text{SbSi})$
330 (w)	$\nu(\text{MesSb})$
530 (m)	$\nu_{\text{s}}(\text{MesSb})$
670 (m)	$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$
735 (m)	$\nu_{\text{s}}(\text{SiCH}_3)$
825 (s)	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1365 (w)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{Si})$

Tab. 25 IR-Spektrum von $\text{Mes}_2\text{SbSiMe}_3$ (XVII) (Nujol-Verreibung).

3.8.2. Thermische Zersetzung von Dimesityl(trimethylsilyl)-stiban

Beim Versuch, $\text{Mes}_2\text{SbSiMe}_3$ (XVII) zu destillieren, zeigte sich, daß sich diese Verbindung nach folgender Gleichung zu Mes_3Sb und $\text{MesSb}(\text{SiMe}_3)_2$ zersetzt.



Diese Reaktion kann mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie gut verfolgt werden. Die Zersetzung setzt bereits bei 80°C ein. Das ^1H -NMR-Spektrum des bis auf 200°C erwärmten Destillats, das als gelbes Öl auffällt, zeigt die Signale von Mesityl-bis(trimethylsilyl)stiban, einer Verbindung, die bereits von M. Ates¹³²⁾ beschrieben wurde

Ähnliche Reaktionen treten bei von gemischt substituierten Stibanen häufig auf.^{41),45)}

3.8.3. Umsetzung von Dimesityl(trimethylsilyl)stiban mit Luftsauerstoff

Dimesityl(trimethylsilyl)stiban reagiert in Substanz an der Luft unter Bildung von Dimesityl(trimethylsiloxi)-stiban (XVIII).



Dieses Oxidationsprodukt (XVIII) ist ein farbloses, an der Luft stabiles Öl, das sich in der Kugelrohrdestillationsapparatur bei 80°C - 90°C/0,1 Torr destillieren läßt. Es löst sich gut in organischen Lösungsmitteln.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Siloxistibans XVIII in CDCl₃ zeigt folgende Signale: δ = 0,15 ppm S (9 H), Me₃Si; δ = 2,32 ppm S (18 H), (CH₃)₃-C₆H₂; δ = 6,90 ppm S (4 H), (CH₃)₃-C₆H₂-S = Singulett-Signal

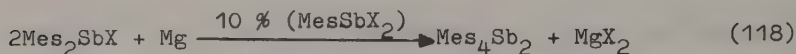
Im Massenspektrum von XVIII (30 eV/30°C) tritt bei m/z = 448 (rel. Int. 12 %) das Molkül-Ion auf. Fragment-Ionen erscheinen bei m/z = 432 (2 %) M⁺-Me, 358 (15 %) Mes₂Sb⁺-H, 328 (20 %) M⁺-MesH, 313 (15 %) MesSbOSiMe₂⁺-H, 208 (80 %) MesOSiMe₃⁺, 193 (60 %), 178 (100 %), 119 (60 %) Mes⁺.

Ähnlich wie im Fall von Dimesityl(trimethylsilyl)stiban XVIII zerfällt auch das Molekül-Ion von XVIII unter Eliminierung von zwei am Sb-Atom gebundenen Substituenten. Dabei wird MesOSiMe₃ abgespalten, daß zu den relativ intensivsten Fragment-Ionen zerfällt. Auffällig ist, daß das Fragment MesSb⁺ im Spektrum nicht erscheint.

Das IR-Spektrum von XVIII zeigt folg. wichtige Absorption: 905 cm⁻¹ (s) für ν_{Me₃Si-O-Sb}.

3.9. Synthese von Tetramesityldistiban, Mes_4Sb_2 (XIX)

Tetramesityldistiban wird durch direkte Umsetzung von Chlor- oder Bromdimesitylstiban mit Magnesium in Anwesenheit von Trimethylchlorsilan als Aktivierungsmittel in THF hergestellt (Gleichung 118).



Das Distiban IXX wird nach Aufarbeitung im Form gelbroter Kristallnadeln isoliert (Schmelzpunkt: 68°C). Tetramesityldistiban ist extrem temperatur- und luftempfindlich.

Das ^1H -NMR-Spektrum von IXX in CDCl_3 zeigt zwei Signale im Bereich $\delta = 2,3$ ppm und $\delta = 2,28$ ppm für die p- und o- CH_3 -Gruppen und ein Singulettsignal bei $\delta = 6,84$ ppm für die Ringprotonen.

Das Massenspektrum von IXX (Tab. 26) zeigt Signale für das Molekül-Ion sowie für Fragment-Ionen, die durch Abspaltung von Mesitylen, MesSb oder durch Halbierung des Moleküls entstehen. Interessanterweise liefert die Halbierung des Moleküls, die zum Fragment Mes_2Sb führt, das intensivste Signal des Spektrums. Möglicherweise ist ein Zerfallsvorgang die Dissoziation (Gl. 119),



die durch den sperrigen Organo-Substituenten begünstigt wird. Es ist angezeigt zu prüfen, ob sich eine homolytische Öffnung der Sb-Sb-Bindung in IXX auch in gelöster Phase durchführen läßt.

Nebenprodukt bei der Bildung von Tetramesityldistiban ist das neuartige Distiban $\text{Mes}_2(\text{SiMe}_3)_2\text{Sb}_2$, das aufgrund seines in geringer Intensität erscheinenden Molekül-Ions identifiziert werde. Dieses gemischt substituierte Distiban kann in Form zweier Konstitutions-Isomeren

$\text{Mes}_2\text{Sb-Sb}(\text{SiMe}_3)_2$ und D,L- oder meso

$\text{Mes}(\text{Me}_3\text{Si})\text{Sb-Sb}(\text{SiMe}_3)\text{Mes}$ auftreten. Weitere Untersuchungen können erst nach einer gezielten Synthese erfolgen.

m/z	rel. Int. (%)	Zuordnung
734	5	$\text{Mes}_2\text{SbOMes}_2^+$
718	15	$\text{Mes}_2\text{Sb-SbMes}_2^+$
688	5	$\text{Mes}_4\text{Sb}_2^+ - 2\text{Me}$
672	5	$\text{Mes}_4\text{Sb}_2^+ - 3\text{Me-H}$
611	10	$\text{Mes}_2\text{Sb}_2(\text{SiMe}_3)_2^+ - \text{Me}$
598	5	$\text{Mes}_3\text{Sb}_2^+ - \text{H}$
478	35	Mes_3Sb^+
358	100	$\text{Mes}_2\text{Sb}^+ - \text{H}$
238	50	Mes-Mes^+
120	15	$\text{C}_9\text{H}_{12}^+$
119	40	Mes^+

Tab. 26 MS-Daten von Mes_4Sb_2 bei 30 eV/200°C, bezogen auf ^{121}Sb .

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
250 (w)	$\delta(\text{CH})$
535 (s)	$\nu(\text{MesSb})$
745 (m)	$\nu_{\text{s}}(\text{MesSb})$
840 (s)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1025 (m)	$\nu(\text{C}_6\text{H}_5)$

Tab. 27 IR-Spektrum von Mes_4Sb_2 (Nujol-Verreibung).

Die Darstellung des Tetramesityldistibans ist nur möglich, wenn das Magnesium durch eine Mischung von $\text{Mes}_2\text{SbX}/\text{MesSbX}_2$ im Verhältnis 1 : 1/10 aktiviert wird.

Die Versuche zur direkten Synthese von Mes_4Sb_2 aus Magnesium und Chlor- oder Bromdimesitylstiban blieben erfolglos. Durch Zutropfen von Mes_2SbBr zu einer Lösung von $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}$ in THF erhält man - wie unter 3.8.1. beschrieben - die Verbindung Dimesityl(trimethylsilyl)stiban.

3.9.1. Vergleich der Fragmentierungen von Tetraalkyl-, Tetraphenyl- sowie mesityldistiban im MS

In Tabelle 28 sind die MS-Daten von Tetraphenyl-, Tetramesityl-, Tetrakis(trimethylsilyl)distiban und Tetrakis-bis(trimethylsilylmethyl)distiban zusammengestellt. Wie aus dieser Tabelle ersichtlich wird, werden bei den Fragmentierungen die Sb-Sb - sowie die Sb-C - Bindungen bevorzugt gespalten, während die C-C - und die C-H - Bindungen außer im Fall von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Sb}_2$ intakt bleiben. Dies überrascht nicht, da es einer qualitativen Abschätzung der relativen Bindungsstärken entspricht.

Verbindung	Ph_4Sb_2	Mes_4Sb_2	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_4]\text{Sb}_2$
Elektronen- energie	20 eV	30 eV	22 eV	25 eV
Ofen- temperatur	140°C	200°C	55°C	100°C
Fragment- Ione	m/z	m/z	m/z	m/z
R_4Sb_2^+	552(100)	718(15)	534(90)	
R_3Sb^+			461(1)	719(15)
$\text{R}_3\text{Sb}_2^+ - \text{H}$		598(5)		
$\text{R}_2\text{Sb}_2^+ - 2\text{Me}$			358(25)	
$\text{R}_2\text{Sb}_2^+ - \text{Me}$				545(50)
R_3Sb^+	352(8)	478(35)	340(40)	598(5)
R_2Sb^+	275(60)	359(100)	267(10)	439(30)
RSb^+	198(35)	240(5)	194(76)	280(15)
R_2^+		238(50)		
R^+	77(40)	119(40)	73(100)	
$\text{R}^+ - \text{CH}(\text{SiMe}_3)$				73(100)

Tab. 28 MS-Daten von Tetraphenyl-⁶⁵⁾, -mesityl-, Tetrakis-(trimethylsilyl)distiban¹⁵¹⁾ und Tetrakis-bis(trimethylsilylmethyl)distiban, bezogen auf ¹²¹Sb.

Relative Intensitäten sind in Klammern aufgeführt.

Ph = C_6H_5- , Mes = 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2-$

3.10. Darstellung von Tetramesitylcyclo-tetrastiban,

Mes₄Sb₄ (XX)

Tetramesitylcyclo-tetrastiban wird durch Umsetzung von Dibrommesitylstiban mit Magnesium in THF hergestellt.



Nach der Aufarbeitung wird XX als rotes Öl, das sich in n-Pentan gut löst, erhalten. Die Ausbeute beträgt 33,3 % d.Th. Die Versuche zur Destillation oder Sublimation von Tetramesitylcyclo-tetrastiban haben die Zersetzung der Verbindung zur Folge. Die Zersetzung beginnt bereits bei einer Temperatur von 55°C.

Das Massenspektrum von XX zeigt kein Signal für das Molekül-Ion Mes₄Sb₄⁺, jedoch weist es Signale für die Fragment-Ionen Mes₃Sb₄⁺ und Mes₄Sb₃⁺ auf. Diese sind in Tab. 29 aufgeführt.

m/z	rel. Int. (%)	Zuordnung
836	5	Mes ₄ Sb ₃ -3H
796	5	Mes ₃ Sb ₄ -3Me
601	5	Mes ₂ Sb ₃
598	10	Mes ₃ Sb ₂ -H
478	35	Mes ₃ Sb
358	40	Mes ₂ Sb-H
240	60	MesSb
119	100	Mes
104	25	Mes-Me

Tab. 29 MS-Daten von Tetramesitylcyclo-tetrastiban (XX) bei 28 eV/200°C, bezogen auf ¹²¹Sb.

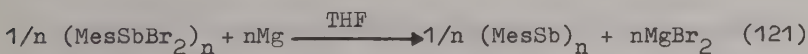
Eine teilweise Überlagerung der Fragment-Ionen XX im Massenspektrum erschwert die Zuordnung der Signale. Dies wird besonders bei $m/z = 599$ (Mes_3Sb_2) und $m/z = 601$ (Mes_4Sb_3) beobachtet.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Tetramesitylcyclo-tetrastiban in CDCl_3 zeigt zwei Singulett-Signale bei $\delta = 2,31$ ppm und $\delta = 2,37$ ppm für o- und p-Methylprotonen sowie bei $\delta = 6,88$ ppm für die Ringprotonen.

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
230 (w)	$\delta(\text{CH})$
540 (s)	$\nu(\text{MesSb})$
730 (m)	$\nu_s(\text{MesSb})$
845 (s)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1025 (m)	$\nu(\text{C}_6\text{H}_5)$

Tab. 30 IR-Spektrum von Mes_4Sb_4 (XX) (Nujol-Verreibung).

Neben dem Produkt XX erhält man ein schwarzes, nicht in organischen Lösungsmitteln lösliches Pulver. Dabei handelt es sich vermutlich um Mesitylpolystiban, das nach folgender Reaktion als Kettenverbindung entsteht (Gl. 121).

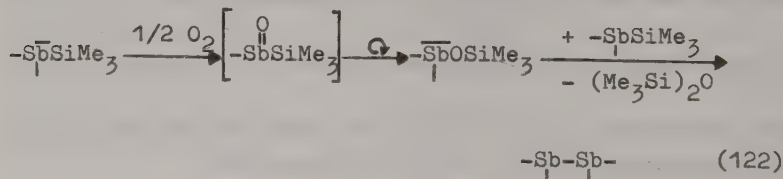


Im Massenspektrum des Pulvers sind Reste von MesSbBr_2 sowie das Zersetzungsprodukt, Mes_3Sb , nachzuweisen.

3.11. Synthese von Siloxistibanen $\text{Ph}_n\text{Sb}(\text{OSiMe}_3)_{3-n}$ durch
Luftoxidation von Silylstibanen $\text{Ph}_n\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_{3-n}$
 $n = 1, 2, 3$ (XXI, XXII, XXIII)

Bereits beim Umgang mit Organosilylstibanen der Reihe $\text{Ph}_n\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$) fällt die hohe Affinität gegenüber Sauerstoff auf. Besonders luftempfindlich ist $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ (a), das sich beim Versprühen oder auf Papier selbst entzündet. Etwas weniger heftig reagieren $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ (b) und $\text{Ph}_2\text{SbSiMe}_3$ (c) mit Luftsauerstoff. Da gezielte Untersuchungen fehlten, war bislang nur wenig über den Verlauf dieser Oxidationen bekannt. Dazu gehörte daß im Massenspektrum oxidierten Proben von (b) das Siloxistiban $\text{PhSb}(\text{OSiMe}_3)_2$, XXII nachgewiesen werden konnte während in Lösung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ entstand.⁹⁰⁾ Erst in jüngerer Zeit konnte Hexaphenyl-cyclo-hexastiban als weiteres Produkt identifiziert werden.¹⁴³⁾

Aufgrund dieser Befunde und der Beobachtung, daß Organosilylstibane fast inert gegenüber O_2 werden, wenn das freie Elektronenpaar des Sb-Atoms durch Komplexbildung blockiert wird¹⁵⁵⁾, entsteht die in Gl. 122 schematisch wiedergegebene Vorstellung über den Verlauf der Luft-Oxidation der Silylstibane a - c. Dabei dienen auch die Verhältnisse bei der Oxidation von Organo-germyl- und -stannyl-phosphanen als Vorbild¹⁵⁶⁾, wobei jedoch die geringere Tendenz von Antimonverbindungen, in den fünfwertigen Zustand überzugehen, in Betracht gezogen wird.



Danach ist zu erwarten, daß der Angriff des Sauerstoffs zunächst am Sb-Atom erfolgt und sich zunächst intermediär ein Stibanoxid bildet, das rasch zum Siloxistiban umlagert.

bereits nach kurzer Zeit anhand seines ^1H -NMR-Signals bei $\delta = 0,07$ ppm nachweisen. Nach einigen Tagen lagert sich dann Antimon als schwarz-brauner Festkörper an der Glaswand ab. Dies belegt den Reaktionsverlauf nach Gleichung 123. Die Reaktion 124 überwiegt, wenn a ohne Lösungsmittel einige Stunden lang in einem offenen Reaktionsgefäß an der Luft gerührt wird. Dabei erwärmt sich die Reaktionsmischung und $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Sb}$ (XXI) entsteht in einer Reinausbeute von 44 % als farblose Flüssigkeit, die sich in organischen Lösungsmitteln gut löst und die bei vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden kann.

Das neuartige Siloxistiban (XXI) zeigt im IR-Spektrum eine intensive Absorption bei 900 cm^{-1} für die Sb-O-Si Valenzschwingung. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint ein Singulett-Signal bei δ (CDCl_3) = $0,15$ ppm. Dieses ist gegenüber dem Signal von a bei $\delta = 0,42$ ppm leicht hochfeldverschoben. Als Nebenprodukte bei der Oxidation von a können Sb, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ sowie Siloxane, deren Entstehung nicht geklärt ist, identifiziert werden.

Auch XXI ist an der Luft nicht stabil, sondern reagiert im Verlauf von Tagen unter Bildung farbloser, in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslicher Feststoffe. Beim Versuch, diese zu charakterisieren, wurde festgestellt, daß im IR-Spektrum zwar noch $\text{Me}_3\text{Si-O-Sb}$ - Gruppen nachzuweisen sind, der C,H - Gehalt aber geringer ist; als für ein definiertes Oxid des Stibans XXI zu erwarten ist.

MS (20 eV, 40°C) m/z (rel.Int. %): 373/375 (30) $\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 307 (100), 151/153 (5), 75 (100).

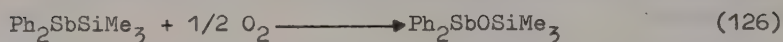
IR (Film) 897 (s), 840 (s), 750 (m), 685 (w) cm^{-1} .

3.11.2. Oxidation von $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ (b)

Durch die Phenylgruppe ist im Stiban b eine Funktion vor der Oxidation geschützt. In der Folge führt, wie eingangs erwähnt, Oxidation mit Sauerstoff im Unterschuß zur Abspaltung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ und Hexaphenyl-cyclo-hexastiban, das je nach Solvens als $(\text{PhSb})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ oder $(\text{PhSb})_6 \cdot 1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ auskristallisiert.¹⁴³⁾ Die Ausbeute betrug hier jedoch nur ca. 20 %, was anzeigt, daß noch weitere Oxidationspro-

3.11.3. Oxidation von $\text{Ph}_2\text{SbSiMe}_3$ (c)

Da im Fall von c zwei der drei Bindungen am Sb-Atom durch oxidationsstabile Phenyl-Gruppen blockiert sind, können im Rahmen der eingangs entwickelten Hypothese als Oxidationsprodukte entweder $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ und Ph_4Sb_2 oder $\text{Ph}_2\text{SbOSiMe}_3$ (XXIII) zu erwarten sein. Für die erste Alternative wurden bisher keine Hinweise gefunden. Die Bildung von XXIII verläuft jedoch nach Gl. 126 glatt, wenn man (c) im offenen Reaktionsgefäß einige Stunden rührt.



Das Siloxistiban (XXIII) ist eine farblose, an der Luft über Tage stabile Flüssigkeit, die aufgrund ihres Massenspektrums identifiziert wurde. Die Ausbeute bei der Synthese nach Gl. 126 beträgt durchschnittlich 65 %. Mit etwas geringerer Ausbeute ist XXIII auch aus Ph_2SbCl und NaOSiMe_3 zugänglich¹⁵⁸, da sich in $^1\text{H-NMR}$ - und in IR-Spektren die erwarteten Signale finden. Auch XXIII zerfällt beim Erhitzen unter Austausch zu $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Sb}$ und Ph_3Sb .

MS (70 eV, 40°C) m/z (rel. Int. %): 366/364 (10) M^+ , 351/349 (40) $\text{M}^+ - \text{Me}$, 289/287 (8) $\text{M}^+ - \text{Ph}$, 212/210 (100), 200/198 (50), 154 (80), 75 (40).

IR (Film) ν_{SbOSi} 926 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 0,1 ppm S (9 H) Me_3Si ; = 7,3 - 7,5; = 7,6 - 7,65 ppm M (10 H) Ph_2Sb .

3.11.4. Diskussion

Trotz des teilweise stürmischen Reaktionsverhaltens der Silylstibane a - c gegenüber Sauerstoff können unter experimentell sehr einfachen Bedingungen gezielt präparativ sinnvolle Reaktionen durchgeführt werden, die im Ergebnis die einfache Vorstellung, daß in jede Sb-Si - Bindung ein O-Atom insertiert werden kann, bestätigen

und mit wenig Aufwand Siloxistibane wie XXI und XXIII liefern.

Ferner zeigt sich in zwei Fällen, daß unter Bedingungen, bei denen nur sehr kleine Mengen von Sauerstoff mit einem Überschuß von Silylstibanen zur Reaktion gebracht werden, alternativ ein neuartiges Prinzip der Sb-Sb - Verknüpfung zu beobachten ist. Dabei bestimmt die Zahl der Phenyl-Gruppen am Sb-Atom in übersichtlicher Weise die Produkte.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden

Alle experimentellen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit sowie in gereinigter und vorgetrockneter Argonatmosphäre durchgeführt.

Die Lösungsmittel wurden stets frisch destilliert, getrocknet und mit Argon gesättigt.

Die IR-Spektren wurden an einem Gerät des Typs 577 der Firma Perkin Elmer im Bereich $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Proben wurden in Nujol zwischen CsJ-Platten gemessen.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden an einem Gerät des Typs EM 60/360 MHz der Firma Varian aufgenommen. Die Verbindungen wurden meistens in CDCl_3 vermessen. Als interner Standard dienten CH_2Cl_2 , TMS oder C_6H_6 .

Die Massenspektren wurden an einem Gerät des Typs CH7A der Firma Varian MAT aufgenommen

4.2. Beschreibung der Versuche

4.2.1. Herstellung von Dichlorbis(trimethylsilyl)methylstiban(I)

Eine Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHMgCl}$ wurde durch Umsetzung von 3,0 g (0,125 mol) Mg mit 19,5 g (0,1 mol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ ^{76), 77)} hergestellt. Diese Lösung wurde bei 0°C langsam in eine Lösung von 22,8 g (0,1 mol) SbCl_3 in 50 ml Äther zugetropft und 12 h lang gerührt.

Der Äther wurde im Vakuum entfernt. Es blieb ein gelbes Öl zurück, das bei 75°C/0,01 Torr destilliert wurde. Das gelbe Öl wog 18,5 g (53 % d.Th.) und war extrem luftempfindlich.

C,H,Cl-Analyse: $C_7H_{19}Cl_2SbSi_2$ (352,1)

ber.: C = 23,9 % H = 5,4 % Cl = 20,2 %

gef.: C = 23,4 % H = 5,2 % Cl = 20,5 %

4.2.2. Synthese von Dichlortris(trimethylsilyl)methylstiban (II)

22,8 g (0,1 mol) $SbCl_3$ wurden in THF bei 0°C zu einer Lösung von $(Me_3Si)_3CLi$ ⁸⁰⁾, die aus 14,4 g (0,062 mol) $(Me_3Si)_3CH$ ⁷⁹⁾ und MeLi in THF hergestellt wurde, gegeben. Das THF wurde im Vakuum entfernt.

Die Destillation des braunen Öls ergab bei 50°C/0,01 Torr das nicht völlig reagierte $(Me_3Si)_3CH$ und 8,7 g (33 % d.Th.) weiße Kristalle von II (Schmelzpunkt: 196°C), die bei 140°C/0,01 Torr destilliert und aus Methanol umkristallisiert wurden.

C,H,Cl,Sb-Analyse: $C_{10}H_{27}Cl_2SbSi_3$ (424,2)

ber.: C = 28,3 % H = 6,3 % Cl = 16,7 %
Sb = 28,7 %

gef.: C = 28,2 % H = 6,2 % Cl = 16,9 %
Sb = 28,4 %

4.2.3. Synthese von Chlorbis[bis(trimethylsilyl)methyl]stiban (III)

Es wurden zuerst 16,0 g (0,08 mol) $(Me_3Si)_2CHCl$ ^{76),77)} mit 1,4 g (0,2 mol) Li in THF umgesetzt. Diese Lösung wurde zu 6,8 g (0,03 mol) $SbCl_3$ in THF gegeben. Nach

der von M. F. Lappert et al. beschriebenen Methode ⁹⁴⁾ wurde die THF-Lösung aufgearbeitet. Das THF wurde entfernt und der gelbe, ölige Rückstand wurde in n-Pentan aufgenommen. Das n-Pentan wurde im Vakuum entfernt.

Nach der Destillation des zurückgebliebenen Öls erhält man 11,5 g (81 % d.Th.) von III als ein farbloses Öl bei 103° - 105°C/0,01 Torr; in Lit. 94: 65 % d.Th. bei 147° - 149°C/0,2 Torr.

C,H-Analyse: $C_{14}H_{38}ClSbSi_4$ (476,0)

ber.: C = 35,3 % H = 8,1 %

gef.: C = 35,7 % H = 8,1 %

4.2.4. Synthese von Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]-stiban (IV)

Eine Lösung aus 6 g (0,012 mol) Chlorbis[bis(trimethylsilyl)methyl]stiban in 20 ml THF wurde bei Raumtemperatur zu der hergestellten Lösung $(Me_3Si)_2CHLi$ aus 3,3 g (0,017 mol) $(Me_3Si)_2CHCl$ und 0,25 g (0,036 mol) Li getropft. Die gelbe Lösung wurde unter Rückflußkühler 12 h gerührt und gekocht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in n-Pentan aufgenommen. Nach der Entfernung des n-Pentans wurden aus dem Rückstand 3 g (42 % d.Th.) gelbes Öl gewonnen.

Versuche zur Destillation dieser Verbindung blieben erfolglos. Die Probe zersetzte sich leicht, und eine Farbänderung zu schwarz trat ein.

C,H,Sb-Analyse: $C_{21}H_{57}SbSi_6$ (600,0)

ber.: C = 42,1 % H = 9,31 % Sb = 19,3 %

gef.: C = 42,0 % H = 9,58 % Sb = 20,3 %

4.2.5. Synthese von Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]-distiban (V)

Zu 0,17 g (7 mmol) Magnesiumspäne in 40 ml THF wurden 5,7 g (12 mmol) Chlorbis[bis(trimethylsilyl)methyl]-stiban, verdünnt in 40 ml THF, gegeben. Die Mischung wurde 2 h unter Rückflußkühler gekocht und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit Argon-gesättigtem Wasser versetzt, die THF-Phase wurde dekan-tiert und der wäßrige Rückstand wurde mehrmals mit Äther ausgewaschen. Die Ätherlösungen wurden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungs-mittel befreit. Es blieb ein gelb-rotes Öl von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Sb}_2$ zurück (2,1 g , 45,3 % d.Th.).

Der Versuch zur Destillierung der Verbindung V hatte die Zersetzung dieser Substanz zur Folge.

C,H-Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{76}\text{Si}_8\text{Sb}_2$ (881,1)

ber.: C = 38,13 % H = 8,63 %

gef.: C = 38,0 % H = 8,55 %

4.2.6. Synthese von Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]cyclo-tristiban (VI) und Tetrakis[bis(trimethylsilyl)-methyl]cyclo-tetrastiban (VII)

15 g (42,6 mmol) Dichlorbis[(trimethylsilyl)methyl]stiban in 50 ml THF wurden bei $0^\circ - 5^\circ\text{C}$ portionsweise zu 1,3 g (53,5 mmol) Magnesiumspäne in 30 ml THF gegeben. Nach zweistündigem Rühren bei RT wurde das THF abgesaugt und der Rückstand dreimal mit je 50 ml n-Pentan ausgewaschen. Das n-Pentan wurde im Vakuum entfernt. Es blieb das rote Öl von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SHSb}]_n$ ($n = 3, 4$) zurück (3,6 g , 46,7 % d.Th.), das sich nicht destillieren ließ.

C,H-Analyse: $C_{21}H_{57}Si_6Sb_3$ (843,56) und

$C_{28}H_{76}Si_8Sb_4$ (1124,77)

ber.: C = 29,87 % H = 6,81 %

gef.: C = 29,67 % H = 6,76 %

4.2.7. Versuch zur Synthese von Bis[tris(trimethylsilyl)-methyl]distiben (VIII) und dessen Komplexierung mit Wolframhexacarbonyl (IX) oder (X)

Eine Lösung von 4,25 g (10 mmol) Dichlor[tris(trimethylsilyl)methyl]stiban in 50 ml THF wurde bei RT (und auch bei niedrigeren Temperaturen) mit 0,3 g (12,5 mmol) Magnesiumspäne in 30 ml THF versetzt und bei RT eine Stunde lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Der rote, ölige Rückstand wurde in n-Pentan aufgenommen. Nach der Entfernung des n-Pentans im Vakuum blieb ein rotes Öl, vermutlich VIII (3,5 g = 5 mmol, 50 % d.Th.), gemischt mit $(Me_3Si)_3CH$ als Verunreinigung, zurück.

Versuche zur Reinigung des Produktes durch Destillation und DC-Chromatographie blieben ohne Erfolg.

Eine Lösung von Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram wurde durch etwa vierstündiges Bestrahlen eines Ansatzes von 10 mmol Hexacarbonylwolfram in 120 ml THF hergestellt.^{137),138)} Das rote Öl (VIII) in 30 ml THF wurde bei RT zu der oben hergestellten Lösung, Hexacarbonylwolfram gegeben und 2 h bei RT gerührt. Das Aufbewahren der Reaktionslösung erfolgte über Nacht bei einer Temperatur von 4°C. Nach Entfernung des THF im Vakuum wurde der gelbe, ölige Rückstand in wenig n-Pentan aufgenommen und das überschüssige Hexacarbonyl bei -78°C zur Ausfällung gebracht. Die Mutterlauge wurde abgegossen, auf das halbe Volumen eingeeengt und nochmals bei -78°C aufbewahrt.

Nach Entfernung des restlichen n-Pentans hinterblieb ein gelbes Öl (IX), das laut IR- und MS-Spektren noch immer

etwas $W(CO)_6$, jedoch kein $(Me_3Si)_3CH$ enthielt.

Die Ausbeute betrug ca. 3 g (2,9 mmol) (29,2 % d.Th.).

Hier wurde auch versucht, durch Dünnschicht- und Säulenchromatographie den Komplex IX zu reinigen, was sich aber nicht realisieren ließ.

4.2.8. Synthese von Dibromtrimesitylstiban, Me_3SbBr_2 (XI)

4.2.8.1. durch direkte Bromierung von Trimesitylstiban.

3,32 g (20,8 mmol) Brom wurden in 30 ml Äther verdünnt und bei $0^\circ C$ langsam zu einer Lösung von 10 g (20 mmol) Trimesitylstiban in 50 ml Äther gegeben. Die Reaktion sprang sofort an, und das Lösungsmittel begann unter Rückfluß zu siedeln. Nach Zugabe der Bromlösung begann eine einstündige Rührzeit bei Raumtemperatur.

Beim Einengen der ätherischen Lösung fielen weiße Kristalle am Dibromtrimesitylstiban aus. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert, und das Produkt wurde im Vakuum getrocknet (12,7 g, 96 % d.Th.).

4.2.8.2. durch Grignard-Reaktion.

11,5 g (32 mmol) Antimontribromid wurden in 5 ml Äther gelöst und unter Argon auf $-70^\circ C$ abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde eine 29 mmol hergestellte Grignard-Lösung aus Mesitylbromid und Magnesium getropft, wobei der Reaktionsstart durch einen Farbumschlag von gelb nach grau optisch wahrzunehmen war.

Nach beendeter Zugabe der Grignard-Lösung wurde 2 h bei langsamer Abkühlung auf RT weiter gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser hydrolysiert, die Wasserphase wurde ausgeäthert, gesammelt und die vereinigten Phasen über Natriumsulfat

(Na_2SO_4) getrocknet.

Das Lösungsmittel wurde eingeengt. Es bildeten sich weiße Kristalle, die in einer Ausbeute von 3,0 g (50 % d.Th.) anfielen.

C,H-Analyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{SbBr}_2$ (638,84)

ber.: C = 50,72 % H = 5,21 %

gef.: C = 51,17 % H = 5,56 %

4.2.9. Synthese von Dibrommesitylstiban, MesSbBr_2 (XII)
durch Austauschreaktion

Im Reaktionskolben wurden 7 g (14 mmol) Trimesitylstiban und 18 g (37 mmol) Antimontribromid in Substanz bei 60°C gerührt. Nach ca. einer Stunde zeigte ein ^1H -NMR-Spektrum des gelben Reaktionsgemisches noch intensive Signale von Trimesitylstiban.

Ein zweites, nach ca. 12stündiger Reaktionszeit aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum von dem inzwischen braunen Reaktionskolbeninhalt zeigte keine Signale von Trimesitylstiban mehr. Die Reaktionsmischung wurde in 300 ml eines n-Pentan/Tetrachlorkohlenstoff-Gemisches (1 : 1) aufgenommen und geschüttelt. Die überstehende klare Lösung wurde abdekantiert und durch Destillation eingeengt.

Beim Abkühlen auf -15°C fielen weiße Produktkristalle aus.

Ausbeute: 10,4 g = 26 mmol (57 % d.Th.)

C,H,Br,Sb-Analyse: $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SbBr}_2$ (400,8)

ber.: C = 27,0 % H = 2,75 % Br = 39,9 %
Sb = 30,46 %

gef.: C = 27,86 % H = 2,96 % Br = 39,37 %
Sb = 31,39 %

4.2.10. Synthese von Bromdimesitylstiban, Mes_2SbBr (XIII)

4.2.10.1. durch thermische Zersetzung von Dibromtrimesitylstiban.

Im Reaktionskolben eines Kugelrohrdestillationsapparates wurden 2 g (3,0 mmol) Dibromtrimesitylstiban bei 0,05 Torr auf vorerst 180°C erhitzt. Als erste Fraktion trat eine farblose Flüssigkeit über, die sich als Mesitylbromid erwies.

Nach Temperaturerhöhung auf 220°C destillierte gelb-grünes, öliges Mes_2SbBr über, das sich später als fest, kristallin und relativ luftstabil erwies. Im Reaktionskolben verblieb ein gelber, fester Rückstand.

Ausbeute: 1,14 g (83,2 % d.Th.)

C,H-Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{SbBr}$ (439,9)

ber.: C = 49,20 % H = 5,0 % Sb = 27,73 %

gef.: C = 49,35 % H = 5,2 % Sb = 27,49 %

4.2.10.2. durch Austauschreaktion.

8 g (16 mmol) Trimesitylstiban und 3,3 g (9,0 mmol) Antimontribromid wurden ohne Lösungsmittel bei 60°C 12 h gerührt. Die einsetzende Reaktion wurde an einem Farbumschlag von hell- nach dunkelgelb erkennbar.

Das Reaktionsgemisch wurde in einem Gemisch aus n-Pentan und Tetrachlorkohlenstoff (50 Vol%) aufgenommen. Die gelbe Lösung wurde vom dunkelbraunen Rückstand abdekantiert. Beim Abkühlen auf -15°C bis -20°C fielen grünweiße Kristalle von Bromdimesitylstiban aus, die durch Abdekantieren der Lösung isoliert werden konnten.

Das Lösungsmittelgemisch (n-Pentan/ CCl_4) wurde im Vakuum abgezogen. Das zurückgebliebene Öl wurde in n-Pentan aufgenommen. Nach der Entfernung des Lösungsmittels konnten 8,7 g (73 % d.Th.) gelb-grüne Kristalle von Mes_2SbBr gewonnen werden.

4.2.10.3. durch Grignard-Reaktion.

Wie bereits unter 4.2.8.2. beschrieben, wurden 64 mmol hergestelltes Mesitylmagnesiumbromid bei RT langsam mit 11,5 g (32 mmol) Antimontribromid in 100 ml THF versetzt, wobei der Reaktionsstart durch eine Farbänderung von farblos nach gelb sowie die Bildung des Salzes Magnesiumdibromid (MgBr_2) festzustellen war.

Nach der Zugabe der Grignard-Lösung wurde die Reaktionsmischung bei RT 2 h weitergerührt. Die Lösung wurde mit Wasser hydrolysiert, die Wasserphase mehrfach ausgeschüttelt und die vereinigte Phase über Na_2SO_4 getrocknet.

Beim Einengen der organischen Lösungen bildeten sich die gelb-grünen Kristalle von Bromdimesitylstiban zusammen mit den weißen Kristallen von Trimesitylstiban.

Das Produkt Bromdimesitylstiban mußte durch mehrfaches Auswaschen mit n-Pentan/ CCl_4 (1 : 1) vom Nebenprodukt Mes_3Sb getrennt werden.

Ausbeute: 33 g (55 % d.Th.)

4.2.11. Synthese von Dichlortrimesitylstiban, $\text{Mes}_3\text{SbCl}_2$ (XIV)

Es wurde mit der bereits unter 4.2.3.2. beschriebenen Darstellung des Grignard-Reagenzes aus 24 ml (0,16 mol) MesBr und 3,8 g (0,16 mol) Mg (+ 0,8 g Überschuß an Magnesium) begonnen.

Die Wägung des im Rückstand verbliebenen Magnesium ergab einen Umsatz von 77,6 % = 0,12 mol Grignard-Reagenz.

Für den zweiten Schritt wurden 36,3 g (0,16 mol) SbCl_3 in 250 ml Äther gelöst, und diese Lösung wurde auf -70°C abgekühlt. Die Grignard-Lösung wurde innerhalb von ca. 3 h zugetropft. Eine Reaktion war durch allmählichen Farbumschlag nach grau zu erkennen. Danach wurde auf RT aufgewärmt und noch etwa 2 h gerührt.

Die anschließende Hydrolyse erfolgte durch Zugabe von 200 ml mit Argon gesättigtem Wasser. Die Ätherphase wurde abdekantiert und die wässrige Phase wurde mehrfach ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen wurden auf -15°C gekühlt; dabei fielen farblose Produktkristalle aus.

Ausbeute: 17,6 g (57,2 % d.Th.)

C,H-Analyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{SbCl}_2$ (549)

ber.: C = 59,0 % H = 6,0 %

gef.: C = 59,26 % H = 6,22 %

4.2.12. Synthese von Dichlormesitylstiban, MesSbCl_2 (XV),
durch Austauschreaktion

In einem Zweihalskolben wurden 6 g (12 mmol) Trimesitylantimon mit 5,6 g (24 mmol) Antimontrichlorid (+ 0,6 g Überschuß) bei 80°C umgesetzt. Die Reaktion ließ sich am Farbwechsel von gelb nach gelb-grün (nach ca. 1 h) bis nach grau-grün (nach 12 h) optisch verfolgen.

Der Reaktionsansatz wurde mit einem n-Pentan/Tetrachlorkohlenstoff-Gemisch (1 : 1) behandelt und bei -15°C aufbewahrt. Nach ca. 12 h Ruhezeit ließen sich weiße Kristalle durch Abdekantieren und Trocknen unter Vakuum isolieren. Durch Einengen der dekantierten Lösungen und erneuter Abkühlung auf -15°C ließ sich ein weiteres Produkt isolieren.

Eine vollständige Trennung des Dichlormesitylstibans ergab folgendes Ergebnis:

Ausbeute: 9,0 g (77 % d.Th.)

C,H-Analyse: $C_9H_{11}SbCl_2$ (311)

ber.: C = 34,6 % H = 3,5 %

gef.: C = 33,6 % H = 3,42 %

4.2.13. Synthese von Chlordimesitylstiban, Mes_2SbCl (XVI)

4.2.13.1. durch Austauschreaktion.

12 g (24,5 mmol) Trimesitylstiban und 2,82 g (12,3 mmol) Antimontrichlorid wurden im Reaktionskolben ohne Lösungsmittel ca. 12 h bei 80°C bis 100°C gerührt. Der Reaktionsverlauf war erkennbar an einem Farbumschlag von hellgelb nach zuerst gelb-grün und später nach grau-grün. Die Reaktion ließ sich mit Hilfe der 1H -NMR-Spektroskopie gut überwachen.

Das Reaktionsgemisch wurde mit 250 ml einer (1 : 1) Volumenmischung aus n-Pentan und Tetrachlorkohlenstoff in zwei Teilen behandelt.

Zuerst wurden 160 ml des Lösungsmittelgemisches dem Kolbeninhalt zugefügt; nach dem Abdekantieren wurde der Rückstand mit weiteren 90 ml extrahiert. Diese Phasen wurden einzeln weiterverarbeitet. Beide Lösungen, welche eine hellgelbe Farbe aufwiesen, wurden eingeeengt und auf -15°C abgekühlt. Die ausgefallenen weißen Kristalle von Dichlormesitylstiban wurden durch Abdekantieren von den Lösungen getrennt, und von selbiger wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand, eine hellgelbe, ölige Substanz wurde in n-Pentan aufgenommen und bei -15°C 22 h aufbewahrt.

Es fielen weiße Kristalle von Mes_2SbCl aus, die eindeutig im ^1H -NMR-Spektrum identifiziert werden konnten und sich als sehr luftempfindlich erwiesen.

Ausbeute: 11 g (74 % d.Th.)

C,H-Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{SbCl}$ (395,4)

ber.: C = 54,6 % H = 5,6 %

gef.: C = 53,9 % H = 5,49 %

4.2.13.2. durch thermische Zersetzung von $\text{Mes}_3\text{SbCl}_2$.

In einer Kugelrohrdestillationsapparatur mit zwei Auffangkolben wurden 5,5 g (10 mmol) Dichlortrimesitylstiban vorgelegt und langsam bis auf $260^\circ\text{C}/0,05$ Torr erhitzt.

Als erste Fraktion destillierte Mesitylchlorid als farblose Flüssigkeit über. Bei 260°C trat ein grünes Öl von Chlordimesitylstiban über, das sich später als eine feste, kristalline Substanz erwies.

Ausbeute: 2 g (50,6 % d.Th.)

4.2.14. Synthese von Dimesityl(trimethylsilyl)stiban, $\text{Mes}_2\text{Sb}(\text{SiMe}_3)$ - (XVII)

Im Reaktionskolben wurden 2,7 ml = 2,2 g (20 mmol) Trimethylchlorsilan und 0,8 g (19,5 mmol) Magnesium in 30 ml THF vorgelegt und ca. eine halbe Stunde zusammen gerührt. 6,6 g (15 mmol) Bromdimesitylstiban in 100 ml THF wurden innerhalb ca. 1 h zugetropft. Nach kurzer anschließender Rührzeit war eine dunkelgelbe Lösung zu erkennen. Das THF wurde im Vakuum entfernt und der dunkelbraune Niederschlag in n-Pentan aufgenommen.

Das gelöste Produkt wurde durch Abdekantieren vom nicht löslichen Teil getrennt, woraufhin das Lösungsmittel abgezogen wurde.

Dimesityl(trimethylsilyl)stiban besaß eine hellgelbe Farbe und wies eine ölige Eigenschaft auf. Als Nebenprodukt war Tetramesityldistiban und $\text{Mes}_2\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2$ zu erkennen.

Der Versuch zur Destillation dieses Öles verursachte die Zersetzung der Verbindung XVII zu Mesityl-bis(trimethylsilyl)stiban und Trimesitylstiban.

Ausbeute: 2,6 g (40 % d.Th.)

C,H-Analyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{SbSi}$ (433,08)

ber.: C = 58,2 % H = 7,16 %

gef.: C = 57,7 % H = 7,0 %

4.2.15. Umsetzung von Dimesityl(trimethylsilyl)stiban (XVII) mit Luftsauerstoff zu Dimesityl(trimethylsiloxi)stiban, $\text{Mes}_2\text{SbOSiMe}_3$ (XVIII)

Nachdem 2 g (4,6 mmol) der Verbindung XVII ca. fünf Minuten mit Luftsauerstoff reagiert hatte, wurde ein weißes Öl (XVIII) beobachtet, das sich bei 80°C / 0,01 Torr als weiß-ölige Flüssigkeit destillieren ließ.

Ausbeute: 2 g (96 % d.Th.)

Dimesityl(trimethylsiloxi)stiban wurde durch ^1H -NMR-, MS- sowie IR-Spektroskopie nachgewiesen.

C,H-Analyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{SbOSi}$ (449,08)

ber.: C = 56,1 % H = 6,9 %

gef.: C = 57,0 % H = 7,0 %

4.2.16. Synthese von Tetramesityldistiban, Mes_4Sb_2 (XIX)

Zu 0,3 g (12,6 mmol) Magnesiumspäne und 0,25 g (2,3 mmol) Trimethylchlorsilan in 40 ml THF wurden 10 g (22,8 mmol) Bromdimesitylstiban und 0,9 g (2,28 mmol) Dibrommesitylstiban in 40 ml THF gegeben.

Die gelb-rote Lösung wurde ca. 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in n-Pentan aufgenommen. Nach der Entfernung des n-Pentans wurde der gelb-rote Rückstand bei -15°C aufbewahrt.

Nach drei Tagen fielen rote Kristalle von Tetramesityldistiban aus, die sich nicht in polaren und unpolaren Lösungsmitteln lösen sowie umkristallisieren ließen.

Im Massenspektrum von XIX wurde ein Signal für die Nebenprodukte $\text{Mes}_2\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2$ und Mes_4Sb_2 beobachtet.

Ausbeute: 7,0 g (9,7 mmol) (42,6 % d.Th.)

C,H-Analyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Sb}_2$ (720)

ber.: C = 60,00 % H = 6,1 % Sb = 33,9 %

gef.: C = 60,04 % H = 6,1 % Sb = 34,1 %

4.2.17. Synthese von Tetramesitylcyclo-tetrastiban, Mes_4Sb_4 (XX)

6 g (15 mmol) Dibrommesitylstiban in 50 ml THF wurden bei 0°C langsam zu 0,44 g (18 mmol) Magnesiumspäne in 30 ml THF gegeben.

Nach zweistündigem Rühren bei RT wurde das THF entfernt. Das zurückgebliebene rote Öl wurde in n-Pentan aufgenommen und die Pentanlösung wurde abfiltriert. Nach der Entfernung des n-Pentans aus dem roten Filtrat blieb ein rotes Öl, was sich als Tetramesitylcyclo-tetrastiban erwies, zurück.

Ausbeute: 1,2 g (5,3 mmol) (33,3 % d.Th.)

C,H-Analyse: $C_{36}H_{44}Sb_4$ (400,8)

ber.: C = 44,85 % H = 4,6 %

gef.: C = 44,60 % H = 4,52 %

Der nicht lösliche, schwarze Rückstand wurde mit Argon-gesättigtem Wasser versetzt, und die THF-Phase wurde ab-dekantiert. Der wässrige Rückstand wurde mehrmals mit Äther ausgewaschen. Die Ätherlösungen wurden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es blieb ein schwarzes Pulver, $(MesSb)_x$, zurück.

Ausbeute: 2,4 g (10 mmol) (66,4 % d.Th.)

4.2.18. Synthese von Siloxistibanen $Ph_nSb(OSiMe_3)_{3-n}$
durch Luftoxidation von Silylstibanen
 $Ph_nSb(SiMe_3)_{3-n}$ $n = 1, 2, 3$ (XXI, XXII, XXIII)

Die Darstellung von $(Me_3Si)_3Sb$ (a) erfolgte wie in Lit.¹⁵⁴ beschrieben. Im Falle von $PhSb(SiMe_3)_2$ (b) und $Ph_2SbSiMe_3$ (c) wurde für die Darstellung der Ausgangsprodukte $PhSbBr_2$ und Ph_2SbBr eine vereinfachte Methode⁴⁵⁾ verwendet. Durch Variation der Synthesebedingungen (Zutropfen der Bromide zu Mg/Me_3SiCl) konnte die Ausbeute an b und c auf jeweils ca. 40 % gesteigert werden.

4.2.18.1. Synthese von Tris(trimethylsiloxi)siban,
 $(Me_3SiO)_3Sb$ (XXI)

1,3 g $(Me_3Si)_3Sb$ (a) wurden in 10 ml n-Pentan 4 h an der Luft gerührt, wobei sich die Reaktionslösung entfärbte und ein farbloser Feststoff entstand. Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels wurde der flüssige Rückstand destilliert und ergab 0,8 g (54 % d.Th.) XXI als farblose Flüssigkeit vom $Kp_{0,01} = 38^\circ C$.

C,H-Analyse: $C_9H_{27}O_3SbSi_3$ (389,32)

ber.: C = 27,76 % H = 6,99 %

gef.: C = 28,08 % H = 6,99 %

4.2.18.2. Synthese von Phenyl-bis(trimethylsiloxi)stiban,
 $PhSb(OSiMe_3)_2$ (XXII)

Eine Probe von $PhSb(SiMe_3)_2$ wurde vor der Aufnahme des Massenspektrums an die Luft gebracht. Dabei entstand Phenyl-bis(trimethylsiloxi)stiban.

4.2.18.3. Synthese von Diphenyl(trimethylsiloxi)stiban,
 $Ph_2Sb(OSiMe_3)$ (XXIII)

4,5 g $Ph_2SbSiMe_3$ wurden in n-Pentan 3 h an der Luft gerührt. Es entstanden 0,6 g eines farblosen Pulvers. Nach Filtration und Abdampfen wurden 3,0 g (65 % d.Th.) $Ph_2Sb(OSiMe_3)$ als farblose Flüssigkeit vom $Kp_{0,01} = 110^\circ - 120^\circ C$ erhalten.

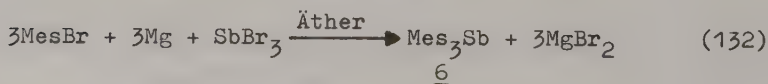
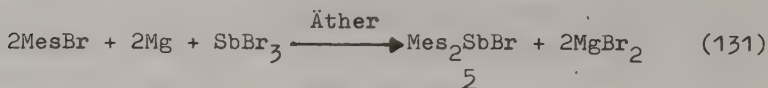
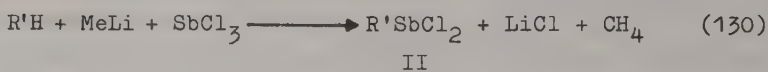
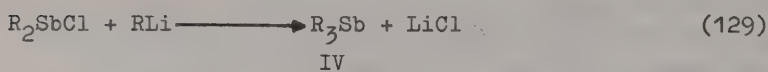
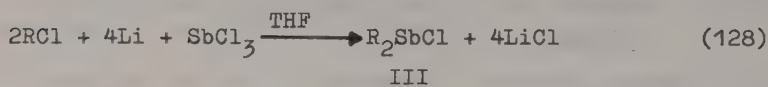
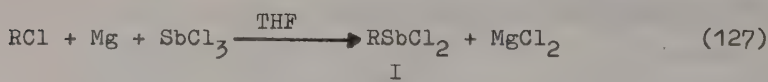
C,H-Analyse: $C_{15}H_{19}SbSiO$ (364,75)

ber.: C = 49,30 % H = 5,2 %

gef.: C = 49,31 % H = 5,38 %

5. Zusammenfassung

Durch Umsetzung entsprechender Lithium- oder Magnesium-alkyl- bzw. -aryl-Verbindungen mit SbCl_3 oder SbBr_3 werden gemäß den Gleichungen 127 bis 132 die Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$ (I), $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SbCl}$ (III), $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Sb}$ (V), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSbCl}_2$ (II), Mes_2SbX (VIII) und Mes_3Sb hergestellt ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Mes} = 2, 4, 6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$).



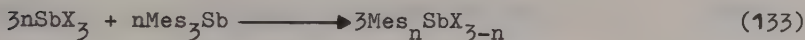
Aufgrund der Raumerfüllung der Alkyl- oder Arylreste ist in einigen Fällen eine schrittweise Substitution der Halogenatome von SbCl_3 oder SbBr_3 möglich.

Die Verbindungen I, II, III sind thermisch relativ stabil und lassen sich ohne Zersetzung destillieren.

Obwohl in den Massenspektren von I, II, III eine Eliminierung von Trimethylchlorsilan beobachtet wurde, ist - anders als bei analogen Phosphor-Verbindungen - präparativ keine Me_3SiCl - Abspaltung zu beobachten.

Am Reaktionsverhalten gegenüber Sauerstoff läßt sich die zunehmende Abschirmung des Sb-Atoms in der Reihe $\text{I} > \text{II} > \text{III} \approx \text{IV}$ ablesen. In dieser Reihenfolge nimmt die Sauerstoffempfindlichkeit ab.

Trimesitylstiban, Mes_3Sb , ist eine wichtige Ausgangsverbindung für die Herstellung von Halogenmesitylstibanen. Durch Austauschreaktion von Mes_3Sb mit Antimontrihalogeniden ist die Darstellung solcher Substanzen möglich.

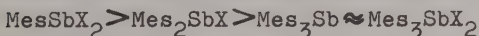


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \quad \text{n} = 1, 2$

Durch Umsetzung von MesMgX/SbX_3 im Molverhältnis 1 : 1 bei tieferen Temperaturen erhält man Dihalogentrimesitylstibane und nicht, wie angenommen, Dihalogenmesitylstibane.



Die Luft und Hydrolysestabilität der Mesityl-Verbindungen nimmt in der folgenden Reihe von links nach rechts ab.



Diese Mesityl-Verbindungen sind alle gut löslich in organischen Lösungsmitteln.

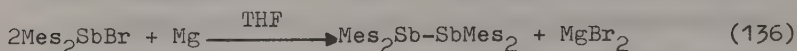
Die Reduktion des Halogendialkylstibans mit Magnesium ergibt das entsprechende Distiban.



$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$

Bei der Herstellung von Tetramesityldistiban ist eine direkte Reduktion von Bromdimesitylstiban nicht reali-

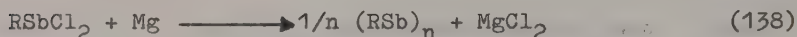
sierbar. Das Magnesium muß zuerst mit einem 10 %igen Anteil von $\text{MesSbBr}_2/\text{Me}_3\text{SiCl}$ (1 : 1) aktiviert werden.



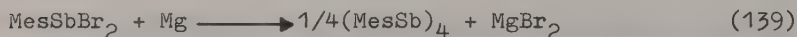
Das Tetramesityldistiban ist extrem luftempfindlich und reagiert rapide mit Luftsauerstoff.



Als Nebenprodukt entsteht Dimesityl-bis(trimethyl)silyl-distiban, $\text{Mes}_2\text{Sb}_2(\text{SiMe}_3)_2$. Die Reduktion der Dihalogenorganostibane führt zu entsprechenden Polycyclostibane



$n = 3, 4$; $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$



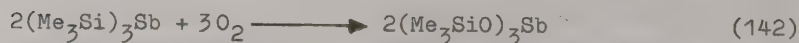
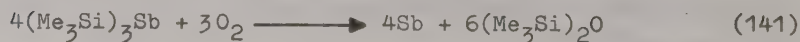
Bei der letzten Reaktion entsteht ein schwarzes Pulver von Polymesitylstiban $(\text{MesSb})_x$ ($x = \infty$).

Die Synthese von Dimesityl(trimethylsilyl)stiban gelingt aus Bromdimesitylstiban und $\text{Mg}/\text{Me}_3\text{SiCl}$ in THF.

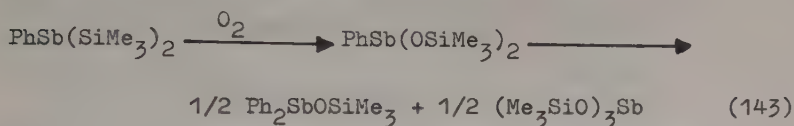


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Die Untersuchung der Organosilylstibane, $\text{Mes}_2\text{SbSiMe}_3$ und der Reihe $\text{Ph}_n\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$), zeigen eine hohe Aktivität gegenüber Luftsauerstoff. Besonders luftempfindlich ist Tris(trimethylsilyl)stiban, das sich an der Luft selbstentzündlich verhält.



Weniger heftig reagieren Phenyl-bis(trimethylsilyl)stiban und Diphenyl(trimethylsilyl)stiban.



Dimesityl(trimethylsilyl)stiban ist stark luftempfindlich. Das entstehende Dimesityl(trimethylsiloxi)stiban läßt sich gut destillieren.



6. Literaturverzeichnis

- 1) K. Löwig, E. Schweizer,
J. Liebigs Ann. Chem. A 75, 315 (1850)
- 2) A. V. Baeyer,
J. Liebigs Ann. Chem. A 107, 257 (1858)
- 3) P. Ehrlich und S. Sata,
Die Chemotherapie der Spirilloesen, Akadem. Verlagsgesellschaft, Berlin (1910)
- 4) H. Schmidt und W. Kickuth,
Z. Immunit. Forsch. exp. Therap. 107, 206 (1950)
- 5) B. Nocht,
Naturwiss. 14, 1059 (1926)
- 6) G. Giemsa,
Angew. Chemie 37, 765, (1924)
- 7) G. Booth,
Complexes of the Transition Metals with Phosphines,
Arsines and Stibines, Advan. Inorg. Chem. Radiochem.
6, 1 (1964)
- 8) C. A. Mc. Auliffe,
Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and
Antimony Ligands, J. Wiley & Sons, New York (1973)
- 9) G. O. Doak und L. D. Freedman,
Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and
Bismuth, New York (1970)
- 10) M. Dub,
Organometallic Compounds, V. III, Compounds of Arsenic,
Antimony and Bismuth, Second Edition, (umfaßt die Li-
teratur von 1937 - 1964), New York (1968)
- 11) Houben-Weyl,
Methoden der organischen Chemie, Metallorganische Ver-
bindungen: As, Sb, Bi, Bd. 13/8, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart (1978)
- 12) M. Wieber,
Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Organoanti-
mony Compounds, 8th Edition, Springer Verlag (1981)
- 13) H. Hartmann und G. Kühl,
Z. Anorg. Allg. Chem. 312, 186 (1961)
- 14) J. Seifter,
J. Amer. Chem. Soc. 61, 5030 (1939)
- 15) H. J. Breunig,
Dissertation Berlin (1974)

- 16) K. Issleib und B. Hamann,
Z. Anorg. Allg. Chem. 339, 298 (1965)
- 17) C. H. Bamford, D. L. Levi und D. M. Newitt,
J. Chem. Soc., 468 (1946)
- 18) G. J. O'Donnel,
Iowa Coll. J. 20, 34 (1954)
- 19) T. V. Talalaeva und K. A. Koschekhov,
Z. Obsc. Chim. 16, 777 (1946), engl. 790 C.A. 41,
1215 (1947)
- 20) A. N. Nesmeyanow,
Tetrahedron Letters, N.B. 23, (1960); Izv. Akad.
USSR, 612, 1578 (1961); C.A. 55, 2210 (1961); 56, 4792
(1962)
- 21) H. Zorn, H. Schindlbauer und H. Hagen,
Ber. d. Dt. Chem. Ges. 98, 2431 (1965)
- 22) D. Hellwinkel und M. Bach,
J. Organometal. Chem. 17, 389 (1969)
- 23) J. Bordner, G. O. Doak und J. R. Peters, Jr.,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 6763 (1974)
- 24) K. Issleib und B. Hamann,
Z. Anorg. Allg. Chem. 343, 196 (1966)
- 25) A. B. Burg und L. R. Grant,
J. Amer. Chem. Soc. 81, 1 (1959)
- 26) G. T. Morgan und G. R. Brown,
Nature, Vol. 116, 499 (1925)
- 27) O. Scherer, P. Hornig und M. Schmidt,
J. Organometal. Chem. 6, 259 (1966)
- 28) K. Broderson, R. Palmer und D. Breitingner,
Chem. Ber. 104, 360 (1971)
- 29) K. Issleib und B. Hamann,
Z. Anorg. Allg. Chem. 339, 289 (1965)
- 30) H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und W. Fichtner,
Z. Anorg. Allg. Chem. 487, 111 (1982) sowie
V. Breunig-Lyriti,
Dissertation, Universität Bremen (1981)
- 31) E. A. Besolova, V. L. Foss und J. F. Lutsenko,
Zh. Obshch. Khim. 38, 267 (1968)
- 32) R. L. Mc. Kenny und H. H. Sisler,
Inorg. Chem. 6, 1178 (1967)

- 33) G. B. Reinert,
Prax. Naturwiss. Teil 3, 22, 169 (1973)
- 34) H. A. Meinema, H. F. Martens und J. G. Noltes,
J. Organometal. Chem. 51, 223 (1973)
- 35) F. A. Paneth und H. Loleit,
J. Chem. Soc. 355 (1935)
- 36) S. P. Bone und D. B. Sowerby,
J. Chem. Soc. Dalton, 715 (1979)
- 37) H. J. Weingarten und W. A. White,
C.A. 68, 95979 U.S. Patent 3366655 (1968)
- 38) H. A. Meinema und J. G. Noltes,
J. Organometal. Chem. 36, 313 (1972)
- 39) G. O. Doak und J. M. Summy,
J. Organometal. Chem. 55, 143 (1973)
- 40) H. J. Breunig und W. Kanig,
Phosphorus, Sulfur and related Elements, Vol. 12, 149
(1982)
- 41) H. J. Breunig und T. Severengiz,
Chemiker-Zeitung 104, 202 (1980)
- 42) H. Schmidt,
J. Liebigs Ann. Chem. 421, 174 (1920)
- 43) H. J. Breunig und W. Kanig,
Chemiker-Zeitung 102, 263 (1978)
- 44) M. Wieber und N. Baumann,
Z. Anorg. Allg. Chem. 418, 165 (1975)
- 45) D. B. Sowerby, D. M. Wesotek und M. Nunn,
J. Organometal. Chem. 251, C 45 (1983)
- 46) G. Grüttner und M. Wiernik,
Chem. Ber. 48, 1749 (1915)
- 47) M. S. Kharasch, E. V. Jensen und S. Weinhouse,
J. Org. Chem. 4, 429 (1949)
- 48) L. M. Yagupolskii, V. S. Mikhailov und G. I. Matyushecheva,
Zh. Org. Khim 11, 459 (1975)
- 49) A. D. Beveridge, G. S. Harris und F. Inglis
J. Chem. Soc. (A) 520 (1966)
- 50) G. G. Long,
J. Amer. Chem. Soc. 67, 239 (1945)
- 51) G. T. Morgan und V. E. Yarsley,
J. Amer. Chem. Soc. 127, 184 (1925)

- 52) J. W. Dale,
J. Chem. Soc., 3708 (1950)
- 53) E. Wiberg und K. Mödritzer,
Z. Naturforsch. 11b, 750 (1956)
- 54) G. Wittig und K. Torsell,
Acta. Chem. Scand. 7, 1293 (1953)
- 55) J. Otera und R. Okawara,
J. Organometal. Chem. 16, 693 (1969)
- 56) A. N. Nesmeyanov,
Bull. Acad. Sci. USSR Chim., 239 (1945)
- 57) A. F. Wells,
Z. Kristallogr. 99, 367 (1938)
- 58) S. P. Bone und D. B. Sowerby,
J. Chem. Soc. Dalton, 718 (1979)
- 59) G. T. Morgan und G. R. Davies,
Proc. Roy. Soc. 110 A, 523 (1926)
- 60) Y. Matsumara und R. Okawara,
J. Organometal. Chem. 25, 439 (1970)
- 61) K. Issleib und H. Hamann,
Z. Anorg. Chem. 332, 179 (1964)
- 62) H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und T. P. Knobloch,
Chemiker-Zeitung 101, 399 (1977)
- 63) H. J. Breunig und H. Jawad,
Z. Naturforsch. 37b, 1104 (1982)
- 64) H. J. Breunig und W. Kanig,
J. Organometal. Chem. 186, C5 (1980)
- 65) W. Hewertson und H. R. Watson,
J. Chem. Soc., 1490 (1962)
- 66) J. Ashe, E. G. Ludwig, Jr. und H. Pommerring,
Organometallics, 1573 (1983)
- 67) W. Fichtner,
Dissertation, Universität Bremen (1980)
- 68) E. Wieberg und K. Mödritzer,
Z. Naturforsch. 12b, 131 (1957)
- 69) K. Issleib und A. Balszuweit,
Z. Anorg. Allg. Chem. 418, 158 (1975)
- 70) K. Issleib und A. Balszuweit,
Z. Anorg. Allg. Chem. 419, 87 (1976)

- 71) H. J. Breunig,
Z. Naturforsch. 33b, 242 (1978)
- 72) H. J. Breunig,
Z. Anorg. Allg. Chem. 446, 119 (1978)
- 73) H. J. Breunig und W. Kanig,
J. Organometal. Chem. 186, C 5 (1982)
- 74) H. J. Breunig und H. Kischkel,
Z. Anorg. Allg. Chem. 502, 175 (1983)
- 75) J. Ellermann und A. Veit,
Angew. Chem. 94, 377 (1982)
- 76) W. R. Bamford und B. C. Plant,
J. Chem. Soc. (C) 1470 (1967)
- 77) M. A. Cook, C. E. Eaborn und D. R. M. Walton,
J. Organometal. Chem. 29, 389 (1971)
- 78) P. J. Davidson, D. H. Harris und M. F. Lappert,
J. Chem. Soc. Dalton, 2268 (1976)
- 79) R. L. Merker und M. J. Scott,
J. Organometal. Chem. 29, 953 (1964)
- 80) M. A. Cook, C. E. Eaborn, A. E. Jukes und D. R. M. Walton,
J. Organometal. Chem. 24, 529 (1970)
- 81) M. Benmalek, H. Chermelette, C. Martelet, D. Sandino
und J. Tousset,
J. Organometal. Chem. 67, 53 (1974)
- 82) K. Issleib, H. Schmidt und C. Wirkner,
Z. Anorg. Allg. Chem. 473, 85 (1981)
- 83) K. Issleib und H. Schmidt,
Z. Chem. 21, 357 (1981)
- 84) R. Appel, F. Knoll und J. Ruppert,
Angew. Chem. 93, 771 (1981)
- 85) R. Appel, J. Peters und A. Westenhaus,
Angew. Chem. 94, 76 (1982)
- 86) E. Niecke, W. Scholler und D. A. Wildbредt,
Angew. Chem. 93, 119 (1981)
- 87) G. Becker und G. Gutekunst,
Angew. Chem. 89, 477 (1977)
- 88) A. J. Ashe,
J. Amer. Chem. Soc. 93, 6690 (1971)
- 89) H. J. Breunig, W. Kanig und A. Soltani-Neshan,
Polyhedron, Vol 2, 291 (1983)

- 90) H. J. Breunig und T. Severengiz,
Z. Naturforsch. 37b, 395 (1982)
- 91) H. J. Breunig,
persönliche Mitteilung (1983)
- 92) N. S. Vyazankin, G. S. Kalinina, O. A. Kruglay und
C. A. Razuvaev,
J. Gen. Chem. USSR 39, 1964 (1969)
- 93) S. Herbstmann,
J. Org. Chem. 29, 986 (1964)
- 94) M. F. Lappert, P. P. Power, M. J. S. Cynane und
A. Hudson,
J. C. S. Chem. Comm. 623, 2428 (1976)
- 95) C. Wentrup, H. Briehl und G. Becker,
J. Amer. Chem. Soc. 105, 7194 (1983)
- 96) D. Hennig, G. Kempler und K. D. Worilzer,
Z. Chem. 9, 306 (1969)
- 97) G. Becker, H. Freudenblum und C. Witthauer,
Z. Anorg. Allg. Chem. 492, 37 (1982)
- 98) A. Tzschach und V. Kiesel,
Journal für Praktische Chemie, Bd. 313, Heft 2, 259
(1971)
- 99) M. Baudler und P. Bachmann,
Angew. Chem. 93, 112 (1981)
- 100) M. Baudler und P. Bachmann,
Z. Anorg. Allg. Chem. 485, 129 (1982)
- 101) G. Becker, H. J. Wessley, O. Mundt und H. J. Breunig,
H. Kischkel,
Z. Anorg. Allg. Chem. 486, 70 (1982)
- 102) M. Baudler, J. Hahm, H. Dietsch und G. Fürstenberg,
Z. Naturforsch. 331, 1305 (1976)
- 103) M. Baudler und C. H. Gruner,
Z. Naturforsch. 331, 1311 (1976)
- 104) K. Issleib und M. Hoffmann,
Chem. Ber. 99, 1320 (1966)
- 105) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, S. K. Mehrotra, N. C.
Norman und M. Pakulski,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 528 (1983)
- 106) H. J. Breunig und V. Breunig-Lyriti,
Z. Naturforsch. 34b, 926 (1979)

- 107) A. J. Ashe, W. Butler und T. R. Diephouse,
J. Amer. Chem. Soc. 103, 207 (1981)
- 108) F. A. Paneth und H. Loleit,
J. Chem. Soc., 366 (1935)
- 109) F. A. Paneth,
Trans. Faraday Soc. 30, 179 (1934)
- 110) M. R. Litzow und T. R. Spalding,
Mass. Spektrometry of Inorganic and Organometallic
Compounds, Elsevier, Amsterdam (1973)
- 111) G. M. Bogolyubov, N. N. Grishin und A. A. Petrov,
Zh. Obshch Khim, J. Gen. Chem. USSR 39, 2190 (1969)
- 112) H. Siebert,
Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anor-
ganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, 80 (1966)
- 113) G. Märkl, E. Seidl und I. Trötsch,
Angew. Chem. 95, 891 (1983)
- 114) R. Appel, V. Barth und F. Knoch,
Chem. Ber. 116, 938 (1983)
- 115) R. Appel und W. Paulen,
Tetrahedron Lett. 24, 2639 (1983)
- 116) R. Appel und W. Paulen,
Angew. Chem. 95, 807 (1983)
- 117) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt und A. Willhalm,
Angew. Chem. 95, 561 (1983)
- 118) H. Köhler und A. Michaelis,
Ber. Dt. Chem. Ges. 10, 807 (1877)
- 119) M. Yoshifuji, I. Shima und N. Inamoto,
J. Amer. Chem. Soc. 103, 4587 (1981)
- 120) C. Escudié, C. Couret und J. G. Wolf,
Tetrahedron Lett. 23, 4941 (1983)
- 121) C. Escudié, Y. Madaul, H. Ranaivonjatova und J. G. Wolf,
Tetrahedron Lett. 24, 2769 (1983)
- 122) C. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatova und J. G. Wolf,
Tetrahedron Lett. 24, 3625 (1983)
- 123) A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman und M. Pakulski,
J. Amer. Chem. Soc. 105, 5506 (1983)
- 124) A. H. Cowley, B. R. Whittlesey, N. C. Norman und
M. Pakulski,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 881 (1983)

- 125) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto und T. Higuchi,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 862 (1983)
- 126) A. H. Cowley and J. G. Lasch,
Angew. Chem. 95, 1019 (1983)
- 127) E. Niecke, R. Rügger, M. Lysek, S. Pohl und W. Scholler,
Angew. Chem. 95, 495 (1983)
- 128) M. Yoshifuji, K. Shibayama and N. Inamoto,
J. Amer. Chem. Soc. 105, 2495 (1983)
- 129) F. Bickelhaupt, C. N. Smit und Th. A. van der Knaap,
Tetrahedron Lett. 24, 2031 (1983)
- 130) G. Huttner, L. Zsolnai und H. Lang,
Angew. Chem. 95, 1016 (1983)
- 131) M. Yoshifuji, I. Shima, K. Shibayama and N. Inamoto,
Tetrahedron Lett. 25, 411 (1984)
- 132) M. Ates,
Diplomarbeit, Universität Bremen (1984)
- 133) H. J. Breunig und W. Fichtner,
Z. Anorg. Allg. Chem. 454, 167 - 174 (1979)
- 134) G. Huttner, H. G. Schmid, A. Frank und O. Orma,
Angew. Chem. 88, 255 (1976)
- 135) M. Baudler, J. Hahn und E. Clef,
Z. Naturforsch. 39b, 438 (1984)
- 136) H. J. Breunig und H. Jawad,
J. Organometal. Chem. 277, 257 - 260 (1984)
- 137) H. J. Breunig und W. Fichtner,
Z. Anorg. Allg. Chem. 454, 167 - 174 (1979)
- 138) H. J. Breunig, W. Fichtner und T. P. Knobloch,
Z. Anorg. Allg. Chem. 445, 215 - 218 (1978)
- 139) G. Märkl, K. Hock und L. Morz,
Chem. Ber. 117, 763 (1984)
- 140) R. Appel und W. Poulen,
Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 22, 783 (1983)
- 141) F. Bickelhaupt und Th. A. van der Knaap,
Chem. Ber. 117, 915 (1984)
- 142) G. Huttner, L. Zsolnai und J. Born,
Angew. Chem. 95, 1018 (1983)
- 143) H. J. Breunig, T. Severengiz, M. Dräger und K. Häberle,
Angew. Chem. 97, 62 - 63 (1985)

- 144) H. J. Breunig und A. Soltani-Neshan,
J. Organometal. Chem. 262, C 27 - C 29 (1984)
- 145) A. H. Cowley, N. C. Norman und N. Paulesky,
J. Amer. Chem. Soc. 106, 6844 (1984)
- 146) M. Dräger, B. Mathiasch, L. Roß und M. Roß,
Z. Anorg. Allg. Chem. 506, 99 (1983)
- 147) K. von Deuten und D. Rehder,
Cryst. Struc. Commun. 9, 167 (1980)
- 148) H. J. Breunig,
Z. Naturforsch. 39b, 111 (1984)
- 149) B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke und G. Huttner,
J. Organometal. Chem. 226, C 5 - C 8 (1982)
- 150) G. Huttner, J. Borm und L. Zsolnai,
J. Organometal. Chem. 263, C 33 - C 36 (1984)
- 151) V. Breunig-Lyriti,
Dissertation, Universität Bremen (1981)
- 152) M. Baudler und W. Leonhardt,
Angew. Chem. 95, 632 - 633 (1983)
- 153) J. E. Huheey,
Inorganic Chemistry, Principles of Struktur and Reacti-
vity, Second Edition, 230 (1978)
- 154) E. Amberger und R. W. Salazar,
J. Organometal. Chem. 8, 111 (1967)
- 155) H. J. Breunig und W. Fichtner,
J. Organometal. Chem. 222, 97 (1981)
- 156) H. Schumann,
Angew. Chem. 81, 970 (1969)
- 157) N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya und
G. S. Semchikova,
J. Organometal. Chem. 6, 474 (1968)
- 158) H. Schmidbauer, H.-S. Arnold und E. Beinhofer,
Chem. Ber. 97, 449 (1964)

Verzeichnis der Verbindungen

I	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$
II	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSbCl}_2$
III	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SbCl}$
IV	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Sb}$
V	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Sb}_2$
VI	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_3$
VII	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_4$
VIII	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSb}]_2$
IX	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSb}]_2 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$
X	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSb}] \left\{ \text{W}(\text{CO})_5 \right\}_2 \cdot \text{THF}$
XI	$\text{Mes}_3\text{SbBr}_2$
XII	MesSbBr_2
XIII	Mes_2SbBr
XIV	$\text{Mes}_3\text{SbCl}_2$
XV	MesSbCl_2
XVI	Mes_2SbCl
XVII	$\text{Mes}_2\text{SbSiMe}_3$
XVIII	$\text{Mes}_2\text{SbOSiMe}_3$
XIX	Mes_4Sb_2
XX	Mes_4Sb_4
XXI	$(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Sb}$
XXII	$\text{PhSb}(\text{OSiMe}_3)_2$
XXIII	$\text{Ph}_2\text{SbOSiMe}_3$

Lebenslauf

30. Juni 1950	geboren in Teheran/Iran
1957 - 1963	Besuch der Volksschule in Teheran
1963 - 1969	Besuch der Oberschule in Teheran
Juli 1969	Reifeprüfung
WS 1969/70	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Teheran
SS 1973	Prüfung "Bachelor of Science"
Okt. 1973 - Sept. 1975	Wehrdienst in Kerman/Iran
Okt. 1975 - Sept. 1977	Tätigkeit als Chemieanalytiker im krankenhausinternen Labor und als Vertreter einer Chemiefirma in Teheran
WS 1977/78	Beginn des Chemiestudiums an der University of Sussex, Brighton/England
SS 1979	Prüfung "Master of Science" (Diplom-Chemiker-Prüfung)
Okt. 1979 - März 1980	Besuch des Deutschsprachkurses am Collegium Germanicum, Bochum
April 1980 - Jan. 1981	Tätigkeit am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d.Ruhr
April 1981	Beginn der vorliegenden Arbeit an der Universität Bremen
28. Juni 1984	Heirat mit A. Meier-Soltani Neshan

